

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

Roger CACHIER

Ingénieur-Chimiste

1^{re} THÈSE: Contribution à l'étude des butyl-cyclohexanols.

2^e THÈSE: Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le **11** Juillet 1934 devant la Commission d'examen

Président..... MM. A. TRAVERS.

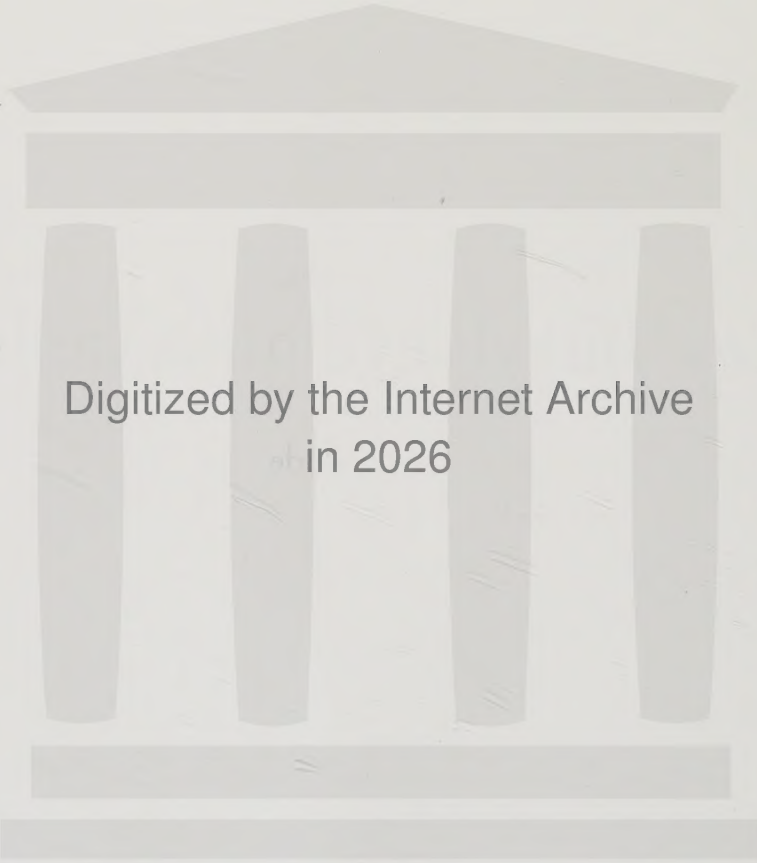
Examineurs.... } G. VAVON.
CORNUBERT.

NANCY

IMPRIMERIE DU CENTRE

— 1934 —

Les butyl-cyclohexanols



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

Roger CACHIER

Ingénieur-Chimiste

1^{er} THÈSE: Contribution à l'étude des butyl-cyclo-hexanols.

2^e THÈSE: Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le Juillet 1934 devant la Commission d'examen

Président..... MM. A. TRAVERS.

Examineurs..... { G. VAVON.
CORNUBERT.

NANCY

IMPRIMERIE DU CENTRE

— 1934 —

UNIVERSITE DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. CORNUBERT.

Assesseur : M. GAIN

Doyen et Professeur honoraire : M. PETIT

Professeurs honoraires : MM. CARTAN, BLAISE, THOULET,
GUYOT, GUNTZ GRIGNARD, E. DARMOIS, GUTTON, CROZE.

Maîtres de conférences honoraires : MM. FEREE, DELATOUR, RICHARD

Professeurs.

MM.

CUENOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN.	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N... .. .	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRE	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.	Physique.
CHEVALLIER.	Physique générale.
LAFFITTE	Chimie minérale.
JOLY	Géologie de Lorraine

Maîtres de conférences.

RAYBAUD.	Botanique.
DELSARTE.	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.

Chargé de cours :

DUBREIL.	Analyse supérieure.
LAPORTE	Physique.

Maître de conférences adjoint.

FRIEDEL	Botanique.
------------------	------------

Secrétaire : M. BERTRAND.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et n'entend ni les approuver ni les improuver,



A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE
A MON PÈRE

En affectueux hommage.

A MON MAITRE
Monsieur G. VAVON
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

*Hommage respectueux
et reconnaissant.*

AVANT-PROPOS

Au moment de présenter cette thèse, notre pensée reconnaissante va vers tous les maîtres de l'INSTITUT CHIMIQUE DE NANCY, qui nous ont enrichi de si fructueux enseignements et de si précieux conseils.

Cette vive reconnaissance s'adresse d'une façon toute particulière à notre Maître, M. le Professeur VAVON. Voilà cinq ans déjà que nous avons eu l'honneur d'être admis dans son laboratoire, et ces années passées sous son autorité bienveillante et féconde sont pour nous un souvenir ineffaçable. C'est avec un vif sentiment de gratitude que nous rappelons l'intérêt qu'il a pris à notre travail, les nombreux encouragements et les précieux conseils qu'il nous a donnés pendant son élaboration.

Que M. TRAVERS, directeur de l'Institut Chimique, trouve ici l'expression de nos plus vifs sentiments reconnaissants pour les nombreuses facilités qu'il nous a accordées et nos remerciements sincères d'avoir bien voulu présider notre thèse.

Nous remercions également M. GUNTZ, Directeur honoraire de l'Institut Chimique, sous la haute direction duquel nous avons commencé nos études.

Que nos camarades, M^{lle} JAKUBOWICZ et MM. FRANCILLON, MOTAMÉDI et ROBERT trouvent ici l'expression de notre reconnaissance pour les nombreux services qu'ils nous ont rendus au cours de ce travail.

Nous tenons à remercier particulièrement MM. CHARDOT, dont la généreuse complaisance nous a permis de mener simultanément nos travaux chez eux et à l'Institut.

Nous remercions enfin la SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC, pour les facilités qu'elle nous a accordées et grâce auxquelles nous avons pu entreprendre ce travail.

INTRODUCTION

La notion de fonction, en chimie organique, permet la classification des corps, mais elle devient tout à fait insuffisante si on lui demande de nous faire connaître toutes leurs propriétés, envisagées du point de vue quantitatif.

En effet, telle réaction, dite facile avec tel corps, est qualifiée de difficile avec tel autre corps, bien qu'ils présentent l'un et l'autre la même fonction. La mesure de la vitesse de la réaction donne d'ailleurs une idée plus précise de cette facilité.

Quelle est la cause des différences de vitesse parfois considérables que présentent entre eux des corps ayant la même fonction? Pour répondre à cette question, on peut faire un rapprochement entre la vitesse de la réaction et la structure stéréochimique des corps. On remarque que, pour certaines réactions, plus l'espace est encombré autour de la fonction, plus la vitesse est faible. Cette influence de l'encombrement vient s'ajouter à d'autres influences comme par exemple celles d'ordre polaire.

On trouvera le développement de cette question dans la Conférence de M. VAVON, faite à Paris en avril 1931 (1). A l'appui de ses théories, notre maître apporte, outre les expériences de différents auteurs, celles qu'il fit faire dans son laboratoire par ses élèves. L'ensemble de ces recherches forme un tout dont une grande partie est constituée par l'étude de la série des cyclohexanols et des cyclopentanol alcylés.

L'étude de ces corps présente un double intérêt : la comparaison des différents radicaux entre eux, et celle des deux isomères possibles, le *cis* et le *trans*. Ces deux isomères présentent des vitesses de réaction différentes. En remarquant que le voisinage de la fonction est plus encombré dans le *cis* que dans le

(1) VAVON. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 49, p. 937.

trans, et grâce à la théorie de l'empêchement stérique, on pourra déterminer la structure de chacun des deux isomères.

Dans cet ordre d'idée, voici quelques résultats obtenus au laboratoire :

Au point de vue de la longueur du radical, pour les quatre premiers radicaux normaux placés en *ortho* dans le cyclohexanol, on obtient, pour la saponification de leurs phtalates dans l'eau à 39° :

	K cis	K trans
Phtalate de méthyl-cyclohexyle.....	0,28	0,77
Phtalate d'éthyl-cyclohexyle	0,104	0,38
Phtalate de propyl-cyclohexyle	0,061	0,22
Phtalate de butyl-cyclohexyle.	0,022	0,079

L'éthérification des alcools par l'acide acétique en présence d'un catalyseur (acide sulfurique) demande les temps suivants pour éthérifier 20 % de l'alcool à 39° :

	cis	trans
Méthyl-cyclohexanol	2,5	2
Ethyl-cyclohexanol.	4,6	2,3
Propyl-cyclohexanol	5,2	3,2
Butyl-cyclohexanol	7	4,7

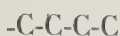
Ainsi, dans les deux exemples ci-dessus, on constate que la vitesse de la réaction décroît avec la longueur du radical, c'est-à-dire avec l'empêchement stérique.

Au point de vue de la ramification des radicaux (par exemple pour les radicaux propyle et isopropyle) la saponification des phtalates dans les conditions citées plus haut, mais à 69°, donne :

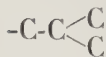
	K cis	K trans
Phtalate de propyl-cyclohexyle.	0,87	2,6
Phtalate d'isopropyl-cyclohexyle.	0,039	1,35

On constate ainsi que la vitesse est plus faible lorsque le radical est ramifié que lorsqu'il ne l'est pas.

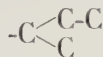
Parmi les radicaux simples, il en est un qui présente un intérêt particulier : c'est le groupe butyle C⁴H⁹. En effet, bien qu'il soit de poids moléculaire encore faible et, par là, assez maniable, il présente l'avantage de pouvoir se grouper de quatre manières différentes :



n-butyle



isobutyle



s-butyle



pseudobutyle

Dans toutes les séries de mesures faites jusqu'à présent au laboratoire, le radical isopropyle se tenait nettement à l'écart des autres radicaux. Ce fait était-il dû à la nature secondaire du groupement, ou bien était-ce là une propriété particulière? Cette dernière hypothèse peut être envisagée si l'on considère que le radical isopropyle se retrouve dans de nombreux produits naturels et qu'il leur communique une stabilité particulière comme par exemple celle des noyaux tétragonaux des terpènes.

Cette particularité du groupement isopropyle vis-à-vis des mesures se retrouverait-elle dans le groupement s-butyle également ramifié à son point d'attache?

Quant au radical isobutyle, dont la ramification est reportée plus loin d'un atome de carbone, agirait-il comme les autres radicaux primaires ou bien sa ramification le rapprocherait-elle de l'isopropyle?

Enfin le radical pseudobutyle, par sa ramification plus poussée, pourrait également apporter des propriétés particulières.

Dans la série des recherches entreprises au laboratoire, l'étude des différents radicaux butyle restait à terminer; c'est cette étude que nous avons entreprise et qui forme l'objet du présent travail.

CHAPITRE PREMIER

ORTHO-N-BUTYL-CYCLOHEXANONE

L'ortho-n-butyl-cyclohexanone a été préparée pour la première fois au laboratoire par GUÉDON (1). Il recherchait si, par des procédés différents, on peut obtenir un plus grand nombre de butyl-cyclohexanones que n'en prévoit la théorie de BAYER, mais que laisseraient prévoir les formules de SACHSE.

GUÉDON a préparé la butyl-cyclohexanone par trois procédés différents. Le premier procédé utilise comme point de départ le butyl-benzène. Il le nitre en un mélange d'ortho et de para-butyl-benzène. Le mélange est séparé par distillation et l'ortho-nitro-butyl-benzène est réduit en ortho-butyl-phénol. Il hydrogène le cycle et a finalement l'ortho-butyl-cyclohexanol.

Dans une seconde méthode, GUÉDON applique la réaction de BOUVEAULT et CHÉREAU. Il fait réagir l'ortho-chloro-cyclohexanone sur le magnésien du bromure de butyle. Il obtient un mélange d'ortho-butyl-cyclohexanone et de butyl-cyclopentyl-cétone.

Enfin la troisième méthode utilise la condensation de la cyclohexanone avec l'aldéhyde butylique, en cétol. Celui-ci, par déshydratation, puis hydrogénation, donne la butyl-cyclohexanone.

C'est ce dernier procédé qu'a utilisé GUÉDON pour préparer la n-butyl-cyclohexanone en grande quantité. Par ces trois méthodes, notre camarade a obtenu une même cétone qu'il a caractérisée par sa semicarbazone et son oxime.

Pour compléter le travail de GUÉDON, nous avons préparé la

(1) GUÉDON. — Thèse de Doctorat, Nancy 1930.

n-butyl-cyclohexanone par une quatrième méthode qui n'avait pas été utilisée par cet auteur.

On fait réagir le bromure de n-butyle sur le cyclohexanone-carbonate d'éthyle sodé. Le dérivé alcoylé obtenu est chauffé avec de la potasse : il se produit une décarboxéthylation avec formation de n-butyl-cyclohexanone.

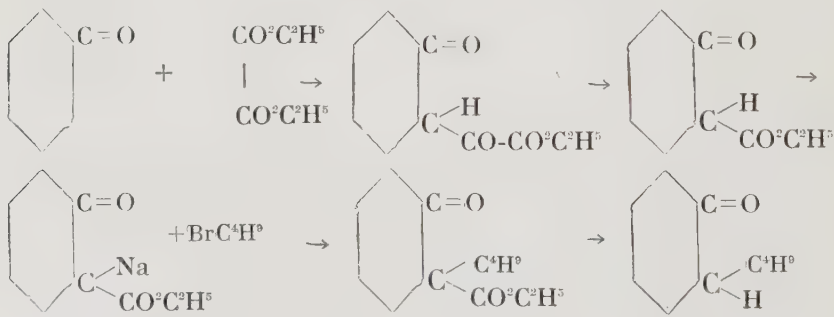
Ce procédé est classique dans la préparation des α -alcoyl-cétones. En série cyclique, il a été utilisé pour la première fois par DIECKMANN (2) qui a préparé ainsi la méthyl-cyclohexanone. DIECKMANN préparait le cyclopentanone carbonate d'éthyle par cyclisation de l'adipate diéthylique par le sodium, et le cyclohexanone carbonate d'éthyle de la même manière mais à partir du pimélate diéthylique.

KÖTZ (3) a publié, plus tard, une série de mémoires sur les synthèses à l'aide des éthers β -cétoniques cycliques, et plus particulièrement par le cyclohexanone-carbonate d'éthyle dont il donné un nouveau moyen de préparation.

La préparation de DIECKMANN par l'acide pimélique utilise un point de départ cher et dont la préparation est peu pratique. KÖTZ condense la cyclohexanone avec l'oxalate d'éthyle. Le corps obtenu perd facilement CO par chauffage et donne le cyclohexanone-carbonate d'éthyle, point de départ de toute une série de synthèses. Signalons que par ce procédé KÖTZ a obtenu la méthyl-cyclohexanone, l'isopropyl-cyclohexanone, la menthone, etc...

Depuis, les synthèses par ce procédé se sont multipliées, mais à notre connaissance on n'avait pas encore préparé ainsi de butyl-cyclohexanone.

Les réactions successives pour préparer ce corps sont les suivantes :



(2) DIECKMANN. — *Lieb. Ann.*, t. 317, p. 27.

(3) KÖTZ. — *Lieb. Ann.*, t. 350, p. 210.

Par ce procédé, on n'arrive pas à préparer d'emblée le butyl cyclohexanone carbonate d'éthyle pur. Il se produit simultanément à la réaction cherchée une ouverture de cycle, et le butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle obtenu contient toujours une certaine quantité de pimélate diéthylique.

Oxalate diéthylique

Nous avons préparé ce corps d'après une méthode donnée par VAN RYSELBERGHE (4) à propos de la préparation de l'adipate diéthylique.

On chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant un mélange de 100 gr. d'acide oxalique, de 150 gr. d'alcool, de 300 gr. de benzène et de 70 gr. d'acide sulfurique pur. Après refroidissement, on décante en recueillant la couche supérieure qui contient le benzène et l'oxalate diéthylique. On lave ce mélange avec de l'eau puis avec une solution diluée de carbonate de soude, finalement on lave encore à l'eau, on sèche sur chlorure de calcium et on distille. Après avoir chassé le benzène, l'oxalate diéthylique distille à 181-182° dès la première distillation. Les produits de tête et de queue sont pratiquement nuls. On obtient à partir des quantités données de 80 à 95 gr. d'oxalate diéthylique, soit un rendement moyen de 60 % environ. Nous avons ainsi préparé en quelques jours 2.600 gr. d'éther oxalique.

Cyclohexanone-carbonate d'éthyle

La méthode de Körz de préparation du cyclohexanone-carbonate d'éthyle comprend deux parties : la préparation du cyclohexanone-oxalate d'éthyle puis le passage au cyclohexanone-carbonate d'éthyle par départ de CO.

Cyclohexanone-oxalate d'éthyle. — On prépare dans un ballon de l'éthylate de sodium à l'aide de 11,5 gr. de sodium et de 150 cc. d'alcool absolu. On refroidit très soigneusement l'éthylate dans un mélange glace-sel. Lorsqu'il est à une température inférieure à 0°, on y ajoute peu à peu, et en agitant continuellement, un mélange de 48 gr. de cyclohexanone et de 73 gr. d'oxalate d'éthyle (ce sont là les quantités théoriques). Pendant l'introduction, la température ne doit pas dépasser 5°. On laisse reposer pendant deux heures dans le mélange réfrigérant et on abandonne au froid (glacière) pendant deux jours le ballon soigneusement bou-

(4) VAN RYSELBERGHE. — *Bull. Soc. Chim. Belgique*, t. 35, p. 310.

ché. Au bout de ce temps, le liquide s'est transformé en une bouillie jaune pâle très épaisse. Celle-ci est versée dans 800 cc. d'acide sulfurique à 5 %. Il se forme une huile plus dense que l'eau que l'on décante. L'eau surnageante est agitée avec de l'éther, qui est recueilli et joint à l'huile; l'ensemble est séché sur chlorure de calcium. Par distillation, on obtiendra le cyclohexanone-carbonate d'éthyle avec départ de CO.

Il est très important de suivre exactement cette technique sous peine de diminuer ou d'annuler les rendements.

La cause principale des difficultés est que *le cyclohexanone-oxalate d'éthyle est saponifié rapidement par les alcalis, même à basse température*. Avec l'eau, le dérivé sodé, hydrolysé, donne de la soude. Il faut donc employer de l'alcool rigoureusement absolu, et, au moment de la reprise par l'acide sulfurique, verser la bouillie jaune dans l'acide et non l'inverse. De cette manière, le milieu aqueux est toujours à réaction acide.

Cyclohexanone-carbonate d'éthyle. — Par distillation du cyclohexanone oxalate d'éthyle brut, il y a départ de CO et formation de cyclohexanone carbonate d'éthyle (*). La solution éthérée provenant de la condensation est débarrassée de l'éther au bain-marie, puis distillée sous vide. La distillation est longue parce que le départ de CO empêche de tenir un bon vide dans l'appareil. Si la pression n'est pas assez faible, le point d'ébullition est trop élevé. Pratiquement, on chauffe le ballon tant que la hauteur du mercure dans le manomètre est supérieure à 600 mm. ($P' < 150$ mm.). On arrête le chauffage dès que le mercure descend au-dessous de cette limite. Le mercure ne tarde pas à remonter et on peut reprendre la distillation. On distille ainsi tant qu'on le peut en ne laissant comme queues qu'une vingtaine de grammes de résines.

Le produit brut ainsi obtenu est redistillé sous vide avec colonne. Le point d'ébullition donné par Kötz est de 108° sous 11 mm. Nous avons pris ce qui passait de 106 à 112° .

Suivant les opérations, nous avons obtenu ainsi de 30 à 40 gr. de produit E = $106-112^{\circ}$ soit un rendement de 40 à 50 %. Mais ces chiffres peuvent être augmentés du dixième si l'on tient compte de la quantité importante de cyclohexanone-carbonate d'éthyle récupérée de la distillation des têtes et des queues.

(*) Seul, le cyclohexanone-carbonate d'éthyle, purifié par son sel de cuivre, peut se distiller sans perte de CO.

Bromure de n-butyle

Nous avons préparé le bromure de n-butyle ainsi que les autres bromures de butyle par le procédé de FOURNIER (5).

On produit un courant régulier de gaz bromhydrique en laissant tomber goutte à goutte du brome sur des boules de naphthaline (FOURNIER utilise le toluène). On se débarrasse du brome en faisant passer le gaz dans une colonne contenant de la naphthaline. L'acide bromhydrique arrive ensuite par un tube barboteur dans un ballon où se trouve l'alcool à étherifier. Ce ballon est chauffé au bain de paraffine. Il est surmonté d'une colonne à distiller; à la suite de celle-ci, on place un réfrigérant descendant.

La quantité de brome est calculée avec un excès de 50 % sur la quantité d'alcool à étherifier. Pendant l'écoulement de la première moitié du brome, l'alcool est maintenu à une température un peu inférieure à son point d'ébullition. Tout le gaz bromhydrique est absorbé. Lorsqu'on verse la seconde moitié du brome, on élève la température du bain de paraffine de quelques degrés jusqu'à distillation du bromure. On poursuit la distillation jusqu'à épuisement.

Le bromure de butyle, à la sortie du réfrigérant est recueilli dans un flacon contenant de l'eau. Il est lavé avec une solution diluée de soude, puis à l'eau distillée. Finalement, on le sèche sur sulfate de soude et on le distille.

Le bromure de butyle obtenu est très impur, dans une première distillation, on prend tout ce qui passe de 97 à 102°.

On redistille enfin cette fraction en prenant ce qui passe de 98° à 101°.

On obtient ainsi, à partir de deux molécules d'alcool (148 gr.) 127 gr. de bromure de butyle soit un rendement de 50 % environ.

Des essais ultérieurs sur d'autres alcools (isobutylique, butylique secondaire) nous ont montré que ce rendement était de beaucoup inférieur à celui que l'on obtient en général pour de telles réactions.

D'ailleurs FOURNIER indique que les rendements ne sont jamais inférieurs à 75 %. Ces rendements mauvais et la purification difficile du bromure provenaient sans doute du fait que l'alcool butylique commercial était impur malgré une rectification.

(5) FOURNIER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 35 (3), p. 621.

Il est évident que la science de l'économie politique ne se borne pas à l'étude des richesses matérielles.

Elle se divise en deux branches principales : la première s'occupe de l'étude des richesses matérielles, la seconde de l'étude des richesses morales. La première est la science des richesses matérielles, la seconde est la science des richesses morales. La science des richesses matérielles s'occupe de l'étude des richesses matérielles, la science des richesses morales s'occupe de l'étude des richesses morales.

La science des richesses matérielles s'occupe de l'étude des richesses matérielles, la science des richesses morales s'occupe de l'étude des richesses morales. La science des richesses matérielles s'occupe de l'étude des richesses matérielles, la science des richesses morales s'occupe de l'étude des richesses morales.

La science des richesses matérielles s'occupe de l'étude des richesses matérielles, la science des richesses morales s'occupe de l'étude des richesses morales.

La science des richesses matérielles s'occupe de l'étude des richesses matérielles, la science des richesses morales s'occupe de l'étude des richesses morales.

La science des richesses matérielles s'occupe de l'étude des richesses matérielles, la science des richesses morales s'occupe de l'étude des richesses morales.

La science des richesses matérielles s'occupe de l'étude des richesses matérielles, la science des richesses morales s'occupe de l'étude des richesses morales.

1. La science des richesses matérielles s'occupe de l'étude des richesses matérielles, la science des richesses morales s'occupe de l'étude des richesses morales.

expériences : l'une dans l'alcool absolu, l'autre dans l'alcool à 75 %. Des prélèvements de 5 cc. sont titrés par SO_4H_2 N/10.

De ces résultats, nous avons rapproché ceux obtenus par HOREAU à 39° en solution N/10, dans l'alcool à 75 %.

Alcool absolu

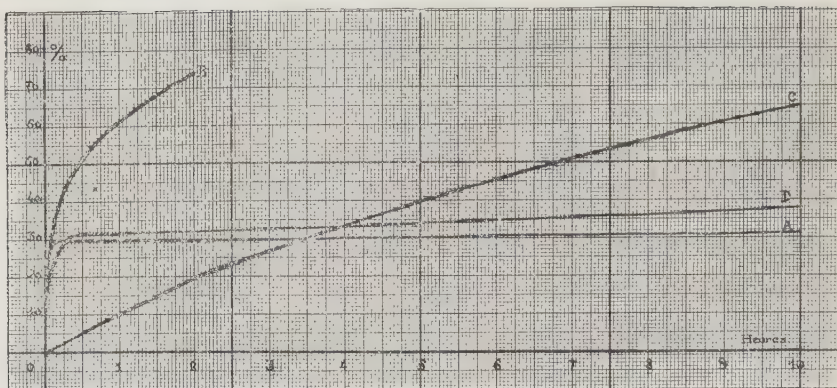
TEMPS en minutes	c. c.	o/o
0	—	—
3	4.1	18
10	3.4	32
25	3.4	32
60	3.4	32
140	3.4	32
24 heures	3.2	36

Alcool à 75 0/0

TEMPS en minutes	c. c.	o/o
0	3.7	26
5	3.3	34
15	2.8	44
30	2.4	52
60	1.9	62
120	1.3	74
300	1.	80

Cyclopentanone carbonate d'éthyle (Horeau)

TEMPS en heures	c. c.	o/o
0	9.2	0
1	8.2	10.8
2	7.4	19.5
4	6.15	33.2
8	4.	56.5
24	0.7	92.4



- A) Autosaponification du cyclohexanone-carbonate d'éthyle sodé dans l'alcool absolu.
 B) Autosaponification dans l'alcool à 75 p. 100.
 C) Autosaponification du cyclopentanone carbonate d'éthyle sodé dans l'alcool à 75 p. 100 (Horeau).
 D) Condensation du dérivé sodé et du bromure de butyle.

De l'examen de ces tableaux et de ces courbes, il apparaît tout d'abord que, dans l'alcool absolu, la saponification, au début presque aussi rapide que dans l'alcool aqueux, s'arrête à 32 %. Nous supposons que cette saponification est due à la très faible quantité d'eau contenue dans l'alcool dit absolu. L'arrêt correspondrait à l'utilisation de la totalité de cette eau dans la réaction (*). La comparaison avec les mesures faites par HOREAU sur le cyclopentanone-carbonate d'éthyle dans les mêmes conditions expérimentales montre que ce corps se saponifie beaucoup plus lentement que le cyclohexanone-carbonate d'éthyle. Ainsi, pour saponifier 34 % de cyclopentanone-carbonate d'éthyle, il faut 5 minutes, tandis que pour saponifier 33,2 % du dérivé cyclopentanique il faut 4 heures. Ces résultats expliquent notre insuccès lorsque nous avons voulu obtenir, comme HOREAU, la condensation entre le dérivé sodé et les halogénures, en milieu hydro-alcoolique.

Action du bromure de butyle sur le dérivé sodé.

Etant donnée la grande vitesse d'autosaponification en milieu hydro-alcoolique, nous n'avons pas étudié la condensation du

(*) Cet arrêt de la saponification à 32 % indiquerait que l'alcool absolu contient 1/30 de molécule d'eau par litre soit 0,6 gr. L'alcool absolu serait donc en réalité à 99,94 %.

bromure dans ce milieu. Nous avons employé l'alcool absolu et opéré comme pour l'étude de la saponification, en ajoutant, en plus, la quantité de bromure de butyle nécessaire pour rendre la solution N/10 par rapport à ce corps.

Nous avons rapproché de nos résultats ceux obtenus par HOREAU pour la condensation du bromure de butyle avec le cyclopentanone carbonate d'éthyle en milieu hydro-alcoolique, toutes les autres conditions restant les mêmes.

Bromure de butyle + cyclohexanone-carbonate d'éthyle dans l'alcool absolu (*)

TEMPS	c. c.	o/o
0	4 2	16
5	3.8	24
15	3 5	30
30	3.4	32
11 h.	3.1	38
24 h.	2 8	44
48 h.	2.5	50

Bromure de butyle + cyclopentanone carbonate d'éthyle dans l'alcool à 75 0/0

Temps en minutes	c. c.	o/o
0	8.9	0
0.5	8.1	8.9
1	7.35	17.4
2	6.45	27.5
4	4.85	45.5
8	2.9	67.4

Il est très net que deux réactions se font successivement : la première est l'autosaponification; on l'avait déjà constatée sans bromure. La deuxième phase montre encore une diminution lente de l'alcalinité. Cette diminution n'avait pas lieu lorsqu'on opérait sans bromure de butyle. Comme, dans les préparations nous

* La courbe de l'action du bromure de butyle sur le dérivé sodé du cyclohexanone-carbonate d'éthyle figure sur le graphique de la page 20.

avons obtenu le butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle avec des rendements acceptables, nous attribuons la deuxième phase de la réaction à la condensation normale du bromure de butyle avec le dérivé sodé.

En milieu plus concentré, la petite quantité d'eau contenue dans l'alcool absolu doit avoir un rôle beaucoup moindre. Dans le tableau ci-dessous, nous donnons les résultats obtenus à la concentration N/2, les autres conditions restant les mêmes. Des prélèvements de 5 cc. sont titrés par SO_4H_2 N/10.

Temps en heures	c. c.	o/o
0	22	0
1	21.3	3
4	19.4	13
10	16.4	25
24	11.7	47
50	8.4	62
100	4.1	82

Au temps 0, on trouve 22 cc. d'acide sulfurique au lieu de 25. La différence correspond peut-être à l'autosaponification.

Remarque. — Outre la condensation normale du bromure avec le dérivé sodé et l'autosaponification de ce dernier, il existe deux autres réactions auxquelles nous avons trouvé, dans certains cas, un rôle important et même prépondérant.

La première de ces réactions est l'ouverture du cycle par fixation d'une molécule d'alcool. On obtient le pimélate diéthylique. Le dérivé sodé joue seulement un rôle catalytique, en conséquence cette réaction n'est pas décelée par nos titrages acidimétriques. Elle a lieu d'une manière prépondérante dans le cas du bromure de s-butyle; nous la décrirons à ce propos.

Une autre réaction non moins importante est l'action de l'éthylate sur le dérivé halogéné avec formation de carbure éthylique et de bromure de sodium. Dans ce cas, le titrage acidimétrique indiquerait une diminution de l'alcalinité. Nous avons mis cette réaction en évidence à propos de la condensation avec le bromure de pseudobutyle.

Est-ce là toutes les réactions possibles en ce milieu? Nous ne le pensons pas. Le pimélate diéthylique peut se saponifier; l'éther saponifié peut se décarboxétyler, enfin, le produit normal de

condensation peut aussi se saponifier, se décarboxétyler ou s'ouvrir, augmentant ainsi d'une manière appréciable la complexité de cette réaction.

n-butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle

On met dans un ballon 100 cc. d'une solution N/1 d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu. On y ajoute 0,11 molécule de cyclohexanone-carbonate d'éthyle et 0,11 molécule de bromure de butyle. On complète à 200 cc. par de l'alcool absolu. On chauffe à l'ébullition du mélange le ballon qui est muni d'un réfrigérant ascendant. De temps en temps on fait un prélèvement que l'on titre comme pour les mesures de vitesse. Au bout de 9 heures environ, la réaction est pratiquement terminée. On distille la majeure partie de l'alcool sous vide partiel. On verse dans un décanteur, on ajoute de l'eau et on recueille l'huile qui se rassemble au fond du décanteur. L'eau est agitée avec de l'éther qui, après décantation, est joint à l'huile déjà recueillie. L'ensemble est lavé à l'eau distillée, séché, puis distillé sous pression réduite. On obtient ainsi 11 gr. d'une huile distillant à 136-140° sous 10 mm. En tenant compte des prélèvements, les rendements sont un peu supérieurs à 60 %.

Dosage de carbone et hydrogène

1^{er} dosage. — Poids de substance : 0.0790.

Poids de H ² O	0,0685 gr.	Poids de CO ²	0,1915
H % trouvé	9,65	C % trouvé	66,1

2^e dosage. -- Poids de substance : 0.0868.

Poids de H ² O	0,0756	Poids de CO ²	0,2104
H % trouvé	9,68	C % trouvé	66,3

H % théorique.....	9,73	C % théorique.....	69,0
--------------------	------	--------------------	------

La concordance entre les deux combustions est bonne, mais les résultats ne correspondent pas avec ceux attendus pour le butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle. Les résultats obtenus dans le cas du s-butylcyclohexanone-carbone d'éthyle permettent de supposer que la différence provient de la présence d'une certaine quantité de pimélate diéthylique dans le butyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle (voir Chapitre III). Les proportions de carbone et d'hydrogène pour l'éther pimélique sont :

$$\text{H \%} = 9,26. \quad \text{C\%} = 61,11.$$

En se basant sur le pourcentage de carbone, on trouve que la proportion de pimélate dans le mélange est voisine de 35 %. Pour la préparation de la n-butyl-cyclohexanone, l'éther pimélique ne gêne pas.

Constantes physiques. — Les constantes physiques du butyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle impur sont :

$$D_{11} = 1,0050$$

$$N_{11} = 1,4582$$

$$RS = 0,2720$$

La valeur trouvée pour la réfraction spécifique donne, pour la réfraction moléculaire, les valeurs suivantes :

butyl cyclohexanone carbonate d'éthyle.....	RM = 61.47
pimélate diéthylique	RM = 58.75

Les valeurs théoriques de la réfraction moléculaire pour ces deux corps sont, d'après Eisenlohr :

butyl cyclohexanone carbonate d'éthyle.....	RM = 61.70
pimélate diéthylique	RM = 56.30

La réfraction moléculaire trouvée est supérieure à celle du pimélate et inférieure à celle du butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle, mais plus voisine de cette dernière. Ces résultats sont conformes à l'hypothèse que le produit obtenu est un mélange d'éther butylé et de pimélate.

n-butyl-cyclohexanone

L'action de la potasse sur les cyclohexanones-carbonate d'éthyle alcoylés a été décrite par DIECKMANN puis par KÖTZ. Ces auteurs signalent que, par action des alcalis on obtient simultanément la cétone alcoylée par décarboxéthylation et un acide pimélique substitué par ouverture du cycle.

FORMULES



L'acide pimélique substitué peut encore donner une nouvelle quantité de la même cétone : il suffit de refermer le cycle par chauffage avec de la baryte d'après MATEJU (8) ou avec de l'anhydride acétique d'après BLANC (9).

Notre but n'était pas de préparer la n-butyl-cyclohexanone en grande quantité, car l'étude de ce produit et des cyclohexanols correspondants avait été faite complètement par GUÉDON.

Nous avons laissé de côté l'acide n-butyl-pimélique et nous n'avons recueilli que la cétone préparée directement.

La décarboxéthylation était faite d'après le mode opératoire donné par DIECKMANN :

On chauffe, pendant 3 à 4 heures, le n-butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle avec de la potasse à raison de 3 molécules de potasse pour 1 d'éther. A partir de 14 gr. d'éther, nous avons obtenu 5 gr. de butyl-cyclohexanone brute distillant de 208 à 220°.

Semicarbazone. — La n-butyl-cyclohexanone a été purifiée à l'état de semicarbazone. Le point de fusion de ce corps, donné par GUÉDON, est 143-144°. Malgré des cristallisations répétées, nous n'avons pu obtenir que le point de fusion de 141-144°.

Des mélanges en proportions variables de notre semicarbazone et de celle de GUÉDON donnaient des points de fusion intermédiaires. La cause de la purification difficile de notre semicarbazone avait peut-être pour origine l'état d'impureté de l'alcool butylique duquel nous étions parti.

(8) MATEJU. — *Diplôme d'Etudes supérieures*, Nancy 1926.

(9) BLANC. — *C. R.*, t. 144, p. 1356.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons établi la possibilité de préparer les alcoyl-cyclohexanones par le cyclohexanone-carbonate d'éthyle sodé. Par cette méthode, tout à fait différente de celles de GUÉDON, nous avons obtenu à nouveau la même cétone.

Nous avons mis en relief les difficultés possibles de cette réaction dans le cas de condensations difficiles, et nous avons montré que ces difficultés sont plus grandes en série cyclohexanique qu'en série cyclopentanique à cause de la grande facilité d'autosaponification du cyclohexanone-carbonate d'éthyle sodé.

CHAPITRE II.

LES ORTHO-ISOBUTYL-CYCLOHEXANOLS

Cette série d'alcools n'avait jamais été préparée, pas plus que la cétone correspondante. Nous en avons réalisé la synthèse par deux méthodes différentes.

La première méthode est identique à celle indiquée au chapitre précédent pour la n-butyl-cyclohexanone. Nous l'exposerons donc très succinctement.

La seconde méthode a pour principe la condensation de l'aldéhyde isobutylique avec la cyclohexanone. Elle a déjà été utilisée un certain nombre de fois au laboratoire pour préparer des corps analogues : APCHÉ l'utilisa pour préparer les isopropyl-cyclopentanols; FLURER, pour les α -propyl- et $\alpha\alpha'$ -dipropyl-cyclopentanols, et GUÉDON pour les butyl-cyclohexanols.

Ce chapitre sera divisé en trois parties : les deux premières seront les deux méthodes de préparation, et la troisième l'étude des vitesses de réaction des isobutyl-cyclohexanols.

PREMIÈRE PARTIE

Isobutyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle

Dans un ballon, on prépare de l'éthylate de sodium avec 300 cc. d'alcool absolu et 4 gr. 6 de sodium ($1/5$ mol.). Lorsque l'éthylate est refroidi, on ajoute 34gr. ($1/5$ mol.) de cyclohexanone carbonate d'éthyle et 30 gr. ($1/5$ mol. + 10 % de bromure d'iso-

butyle. On ajoute encore 25 cc. d'alcool absolu de manière à avoir un volume total de 400 cc.

La solution est ainsi N/2 par rapport à chaque constituant. On fait un titrage sur un prélèvement de 5 cc. par SO_3H^2 N/10, puis, de temps en temps, on fait de nouveaux prélèvements. Au bout de 18 heures, la réaction est terminée à 95 %. Il faut donc un temps exactement double de celui pour souder le radical n-butyle dans les mêmes conditions.

Après la réaction, on chasse la majeure partie de l'alcool sous un vide partiel, on ajoute de l'eau et on décante l'huile qui tombe au fond. Cette huile est lavée à l'eau puis distillée sous vide. On obtient à la première distillation 22 gr. de produit distillant de 135° à 142°. Une seconde distillation sous vide avec colonne fournit 18 gr. d'isobutyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle distillant à 137°-139° sous 11 mm.

Constantes physiques :

$$\begin{aligned} D_{13} &= 1.0037. \\ N_{13} &= 1.4587 \\ \text{R. M. trouvée} &= 61,5 \\ \text{R. M. théorique} &= 61,70 \text{ (Eisenlohr).} \end{aligned}$$

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Poids de substance : 0,1024 gr.

Poids de H_2O	0,0865 gr.	Poids de CO_2	0,2437 gr.
H % trouvé.....	9,48	C % trouvé	64,9
H % théorique	9,73	C % théorique	69,0

Comme pour le butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle, les résultats du dosage de carbone et d'hydrogène ne concordent pas avec la théorie. Ici la proportion d'éther primélique serait plus grande que dans le cas du n-butylcyclohexanone-carbonate d'éthyle.

Ortho-isobutyl-cyclohexanone

On place dans un ballon 15 gr. d'isobutyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle et 54 cc. de potasse 5 N environ dans l'alcool à 50 p. 100. On chauffe pendant 10 heures à l'ébullition avec réfrigérant ascendant. Au bout de ce temps, on distille une partie de l'alcool. On laisse ensuite refroidir, puis on décante une petite

quantité d'huile qui se rassemble au fond. Cette huile est distillée. Après deux distillations sous vide, on recueille 4 gr. d'un produit distillant de 102 à 109° sous 15 mm.

Nous avons fait la semi-carbazone de ce produit et, après quatre cristallisations dans l'alcool, nous avons eu une semi-carbazone fondant à 165°-166°.

La semi-carbazone F=166° préparée dans la deuxième partie de ce chapitre, mélangée à la précédente, donnait encore le même point de fusion.

Dosage d'azote :

Poids de substance : 0,1623 gr.
Volume d'azote..... 28,2 cc.
Température 19°
Pression 739 mm.

N % trouvé 19,75 N % théorique..... 19,90

DEUXIEME PARTIE

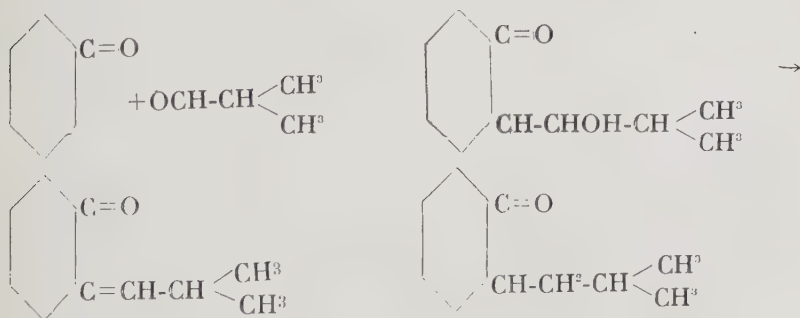
Dans cette deuxième partie, nous avons employé la méthode suivante pour préparer les ortho-isobutyl-cyclohexanols :

1° Condensation en milieu alcalin de l'aldéhyde isobutylique avec la cyclohexanone; on obtient un cétol;

2° Déshydratation de ce cétol en cétone éthylénique;

3° Hydrogénation par le noir de platine de la cétone éthylénique en cétone saturée.

De l'ortho-isobutyl-cyclohexanone obtenue, on passe aux alcools correspondants par les méthodes habituelles d'hydrogénation en alcool cis ou trans. Les formules suivantes schématisent les préparations successives :



Condensation de l'aldéhyde isobutylique avec la cyclohexanone

La condensation aldéhyde-cétone est une réaction fort anciennement connue. SCHMIDT la signale en 1880 (1) et obtenait directement la cétone éthylénique. BARBIER et BOUVEAULT (2), puis LESER (3) préparèrent les premiers termes de cétones éthyléniques par ce procédé. CLAISEN, en 1892 (4), signale que la réaction comportait deux phases : formation du cétol puis déshydratation du cétol; mais ce furent FRANKE et KOHN (5) qui isolèrent pour la première fois ce composé intermédiaire au cours de la préparation de l'isobutylidène-acétone.

GRIGNARD et DUBIEN (6) étudièrent la réaction dans le cas de la butylidène acétone. Ils signalent les deux principes suivants :

« Les aldéhydes ayant une vitesse de condensation sur elles-mêmes beaucoup plus grande que les cétones, il y a lieu d'introduire le butanol dans un grand excès d'acétone.

« 2° Le catalyseur doit être énergique, mais il faut réduire sa solubilité dans le mélange réactionnel. On y arrive en ajoutant un solvant organique dans lequel le catalyseur est peu soluble ou insoluble. »

GRIGNARD et DUBIEN donnent ensuite une technique de l'opération. Elle fut employée par la suite par PASTUREAU et M^{lle} ZAMENHOFF (7) pour préparer les propylidène- et isoamylidène-acétone.

La technique de GRIGNARD et DUBIEN est la suivante :

Il agite dans un flacon, de l'acétone, 100 cc. de soude à 15 % et de l'éther. Il introduit lentement et goutte à goutte l'aldéhyde.

Dans la série des cyclohexanones, l'o-isobutylidène-cyclohexanone n'a jamais été faite, mais des cétones semblables l'ont été.

GARLAND et REID (8) ont fait des essais pour condenser les aldéhydes propylique, butylique, heptylique avec la cyclohexanone. D'après ces auteurs, il se produit dans tous les cas une vive

(1) SCHMIDT. *Ber.* 1880, p. 2342 et 1881, t. 574, p. 1419.

(2) BARBIER et BOUVEAULT. *C. R.*, t. 118, p. 198; t. 120, p. 1269.

(3) LESER. *Bull. Soc. Chim.*, 1897, p. 108.

(4) CLAISEN. *Ber.* 1892, p. 3164.

(5) FRANKE et KOHN. *Mon. f. Chem.*, 1899, t. 20, p. 287.

(6) GRIGNARD et DUBIEN. *Ann. Chim.*, 1923, t. 2, p. 278.

(7) PASTUREAU et M^{lle} ZAMENHOF. *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 1431.

(8) GARLAND et REID. *Amer. Chem. Soc.*, t. 17, p. 2333.

réaction, mais la cétone reste inaltérée. Dans ce laboratoire, FLURER, en employant la méthode de GRIGNARD et DUBIEN, condensa l'aldéhyde propylique avec la cyclopentanone; puis GUÉDON utilisa encore la même méthode pour condenser l'aldéhyde butylique avec la cyclohexanone. Ils n'isolèrent ni l'un ni l'autre le cétol à l'état de pureté.

GUÉDON a, de plus, étudié les conditions les plus favorables au rendement. Il conclut finalement que la température a peu d'importance, mais que, par contre, la concentration de la soude en a une très grande. Il emploie de la soude à 5 p. 100 et, d'après lui, de la soude à 10 ou 15 p. 100 ne donnerait pas de cétol. Il l'explique de la manière suivante :

« Les réactions qui peuvent se produire sont, soit la condensation du butanal sur lui-même, soit la condensation du butanal sur la cyclohexanone; ces deux réactions ont leur vitesse propre, vitesse qui dépend de la concentration de la soude.

« Il est vraisemblable que la vitesse de condensation du butanal sur lui-même varie beaucoup plus vite avec la concentration de la soude que la vitesse de condensation du butanal avec la cyclohexanone. »

Etude de la condensation.

D'après ce qui précède, et étant donnée l'analogie entre la préparation de GUÉDON et la nôtre, nous avons été amenés à étudier de plus près cette condensation et les réactions secondaires.

Nous avons tenté d'étudier successivement : la condensation de la cyclohexanone sur elle-même, de l'aldéhyde et la cyclohexanone. La réaction, en milieu hydro-alcoolique, était suivie par des titrages au chlorhydrate d'hydroxylamine d'après la méthode décrite par ANZIANI.

Nous avons ainsi constaté que la cyclohexanone ne se condensait pas sensiblement sur elle-même, tandis que l'aldéhyde, au contraire, se polymérisait. Le titrage, gêné par les produits de condensation, n'a donné qu'un résultat imprécis. Il en est de même de la condensation aldéhyde-cétone.

Nous sommes donc immédiatement passés à la préparation en utilisant une méthode analogue à celle que nous avons utilisée pour les titrages.

Méthode.

Nous avons utilisé, pour faire la condensation, la méthode

suivante. On place dans un flacon 200 gr. de cyclohexanone (2 mol.) et 20 cc. de soude 5 N. On ajoute de l'alcool de manière à rendre le mélange homogène (environs 300 cc. d'alcool). On y ajoute peu à peu 72 gr. d'aldéhyde isobutylique (1 mol.) dilué dans son volume d'alcool. L'introduction de l'aldéhyde doit être faite en 3 heures environ et par très petites quantités. L'introduction terminée, on laisse reposer encore 2 heures environ. Il ne faut pas trop prolonger cette période de repos car les rendements deviennent moins bons. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique en présence de phénol-phtaléine jusqu'à très légère acidité. A ce moment, on peut abandonner sans crainte le produit plusieurs jours; en milieu acide, il n'y a pas de condensation sensible.

Après avoir acidulé, on chasse la plus grande partie de l'alcool au bain-marie et sous vide. Cet alcool est utilisé par la suite pour de nouvelles condensations. On ajoute de l'eau au résidu, on décante et on extrait les eaux à l'éther que l'on joint au produit décanté; on sèche sur chlorure de calcium, puis on distille sous vide.

On recueille d'abord les têtes jusqu'aux environs de 80°. Ces têtes sont conservées et distillées plus tard avec colonne lorsqu'on en possède une certaine quantité. On récupère ainsi la cyclohexanone qui n'a pas réagi et aussi une quantité importante de cétol qui avait été entraînée.

A la première distillation, on prend tout ce qui passe de 80 à 120. Ce cétol est évidemment très impur, mais, nous basant sur les travaux précédents, nous n'avons fait aucune tentative pour le purifier.

Les rendements ne sont pas déterminés ici. Ils le seront seulement pour la cétone saturée.

Deshydratation du cétol

LOCQUIN (9) avait employé l'acide oxalique comme agent de déshydratation dans le cas de l'aldol. FLURER (10), dans ce laboratoire l'a utilisé pour préparer l' α -propylidène-cyclohexanone à partir du cétol et GUÉDON (11) pour préparer l'orthobutylidène-cyclohexanone.

(9) LOCQUIN. *Ann. Chim. Phys.*, 1923, t. 19, p. 41.

(10) VAVON et FLURER. *Bul. Soc. Chim.*, 1929, t. 45, p. 750.

(11) GUÉDON. *Thèse de Doctorat*, Nancy 1931.

Au début, nous nous sommes servis de ce déshydratant. Nous avons vite remarqué qu'il était nécessaire de distiller plusieurs fois le cétol sur l'acide oxalique pour avoir une bonne déshydratation. Ceci nous était montré par le point d'ébullition qui décroissait après chaque distillation.

Au laboratoire, BARBIER (12) étudiait à ce moment la vitesse de déshydratation de certains alcools par l'acide sulfurique en solution dans l'oxyde de butyle. Nous avons utilisé cette méthode pour la déshydratation.

Le cétol obtenu, distillant de 80 à 120° sous 16 mm., est mélangé à son volume d'oxyde de butyle anhydre contenant 3 % de son poids d'acide sulfurique pur. Le mélange est trouble. On chauffe légèrement quelques minutes avec une flamme molle, l'eau se condense en gouttellettes qui se rassemblent sur les parois du ballon et vont former une couche au fond.

On décante la couche aqueuse. Le mélange de cétone éthylénique et d'oxyde de butyle est lavé à l'eau, puis à la soude diluée et enfin à l'eau. On distille sans séparer l'oxyde de butyle. Le mélange distillé sera directement soumis à l'hydrogénation.

Ortho-isobutyl-cyclohexanone

La cétone éthylénique impure a été hydrogénée par la méthode catalytique au noir de platine. Nous n'avons pas ajouté d'autre solvant que l'oxyde de butyle utilisé pour la déshydratation.

On suit l'hydrogénation en notant les temps nécessaires pour fixer des volumes croissants d'hydrogène. Lorsque la double liaison éthylénique est hydrogénée, il se produit un ralentissement très net dans l'hydrogénation. A ce moment, il faut arrêter l'hydrogénation pour éviter que la cétone ne s'hydrogène à son tour. La quantité d'hydrogène fixé donne une idée du rendement en cétone éthylénique.

Voici un exemple d'hydrogénation du produit de déshydratation provenant d'une molécule d'aldéhyde isobutylique. Le catalyseur était un platine déjà vieux : il avait hydrogéné auparavant dans une dizaine d'opérations semblables.

(12) VAYON et BARBIER. *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 567.

Vol. d'H (en litres)	Temps en minutes	Temps pour 0 l. 25
0	0	—
0,25	3	3
0,50	6	3
0,75	9	3
1	12	3
1,25	15	3
1,50	18	3
1,75	21	3
2	24 1/2	3 1/2
2,25	27 1/2	3 1/2
2,50	31 1/2	3 1/2
2,75	34	3
3	38	4
3,25	42	4
3,50	49	7
3,75	58	9

Ce tableau montre que l'hydrogénation aurait dû être arrêtée lorsqu'on avait fixé 3 l. 1/4 d'hydrogène. En moyenne, on en fixait 3 l. 5 par opération, ce qui donnait un rendement de 28 % par rapport à la quantité d'aldéhyde mise en œuvre.

La cétone obtenue par hydrogénation est distillée avec une bonne colonne. Dans une première distillation, on prend tout ce qui passe de 100 à 110° sous une pression de 18 mm. Une nouvelle rectification donne un produit passant de 103 à 107° : C'est de l'isobutyl-cyclohexanone encore impure. On achève la purification par l'intermédiaire de sa semi-carbazone. Pour l'obtenir pure, il faut de 6 à 8 cristallisations dans l'alcool : en conséquence, les rendements en produit pur sont faibles.

La semi-carbazone de l'isobutyl-cyclohexanone est un solide fondant à 166°. Mélangée avec la semi-carbazone de l'isobutyl-cyclohexanone, fondant également à 166° et préparée à partir de l'isobutyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle, il ne se produit aucun changement dans le point de fusion. Les deux produits sont donc bien identiques.

A partir de la semi-carbazone pure, par décomposition par l'acide chlorhydrique et entraînement à la vapeur d'eau on obtient l'isobutyl-cyclohexanone pure. C'est un liquide distillant à 208° (corr.) sous 752 mm.

Constantes physiques de l'isobutyl-cyclohexanone :

$$\begin{aligned}
 D_{14} &= 0,9097 \\
 N_{14} &= 1,4580 \\
 R. \text{ M. trouvée} &= 46,19 \\
 R. \text{ M. théorique} &= 46,19 \text{ (Eisenlohr.)}
 \end{aligned}$$

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Poids de substance : 0,0895 gr.

Poids de H²O : 0,0935 gr.

H % trouvé 11,61

H % théorique 11,69

Poids de CO² : 0,2550 gr.

C % trouvé 77,7

C % théorique. 77,9

Isobutyl-cyclohexanol cis

Par hydrogénation catalytique des alcoyl-cyclanones, on obtient un mélange des isomères *cis* et *trans* des alcools,, mélange riche en alcool *cis*. Si l'hydrogénation est faite en milieu acide (HCl), la proportion d'isomère *cis* est encore augmentée.

Par opération, on hydrogène 15 gr. de cétone dans 50 cc. d'acide acétique contenant 10 % de son poids d'acide chlorhydrique. On rassemble le produit de cinq hydrogénations semblables, et on distille la majeure partie de l'acide acétique sous un vide partiel. Lorsque l'acide est en grande partie chassé, on rend alcalin le résidu par de la soude et on le chauffe une demi-heure au bain-marie, en agitant de temps en temps, afin de saponifier l'acétate qui s'est formé pendant l'hydrogénation. La solution alcaline est extraite à l'éther; l'éther est chassé, et, enfin, l'ortho-isobutyl-cyclohexanol brut est distillé. On en obtient 62 gr., soit un rendement de 80 %.

L'alcool brut ainsi obtenu est purifié par son phtalate acide. Celui-ci est préparé par la méthode au dérivé sodé, qui sera décrite dans le chapitre de ce travail réservé aux phtalates (ch. VI). Comme le phtalate acide ne cristallisait pas, nous avons eu recours au phtalate double de pipérazine; ce mode de purification est également exposé au chapitre VI. Le phtalate double d'isobutyl-cyclohexyle *cis* et de piperazine fond à 156°. Le phtalate acide obtenu cristallisé par ce procédé fond, pur, à 88°.

Détermination du poids moléculaire du phtalate :

Poids de phtalate : 0,3094 gr.

NaOH N/10 10,15 cc.

P. M. trouvé 305

P. M. théorique 304

Isobutyl-cyclohexanol cis:

En saponifiant le phtalate acide, on obtient l'isobutyl-cyclohexanol *cis* pur. C'est un liquide distillant à 212°-213° (corr.) sous une pression de 752 mm.

Constantes physiques de l'isobutyl-cyclohexanol cis :

$D_{12} = 0,9119$
$N_{12} = 1,4666$
R. M. trouvée = 47,43
R. M. théorique = 47,70 (Eisenlohr).

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Poids de substance : 0,0924 gr.			
Poids de H ₂ O : 0,1057.		Poids de CO ₂ : 0,2597.	
H % trouvé 12,76		C % trouvé 76,65	
H % théorique 12,82		C % théorique 76,9	

Phényl-uréthane. — 1 gr. d'ortho-isobutyl-cyclohexanol *cis* est chauffé avec 1 gr. l'isocyanate de phényle pendant 3-4 heures au bain-marie, dans 25 cc. de toluène anhydre. Le toluène est chassé sous vide au bain-marie et le résidu est repris par l'éther de pétrole. Après une nouvelle cristallisation dans ce même solvant, la phényl-uréthane fond à 72° et ce point de fusion ne change plus par de nouvelles cristallisations.

Isobutyl-cyclohexanol trans

L'ortho-isobutyl-cyclohexanol *trans* est préparé par hydrogénation de la cétone par le sodium et l'alcool.

On mélange dans un ballon 50 gr. de cétone à hydrogéner et 500 cc. d'alcool à 95°. Le ballon est surmonté d'une allonge dont la tubulure latérale est mise en communication avec un réfrigérant ascendant. L'ouverture supérieure est fermée simplement par un bouchon.

Par la partie supérieure de l'allonge, on introduit peu à peu 24 gr. de sodium coupé en petits morceaux (c'est environ 1 fois et demie la quantité théoriquement nécessaire).

Lorsqu'on introduit les derniers morceaux de sodium, la masse est déjà très visqueuse. Il est nécessaire de chauffer pour que le sodium réagisse.

On chauffe jusqu'à ce que tout le sodium surnageant ait disparu. On ajoute alors de l'eau peu à peu pour décomposer l'alcoolate de sodium. Lorsque tout est dissout, on ajoute environ 1 litre d'eau et on extrait l'alcool formé à l'éther. On sèche l'éther et on distille. On obtient 42 gr. d'alcool distillé, brut, soit un rendement de 80 %.

Phtalate acide. — L'alcool brut est purifié par l'intermédiaire de son phtalate acide. Ce phtalate peut se préparer par la méthode dite « par chauffage direct », dont nous donnerons la description au sixième chapitre de ce travail. Ce phtalate est facilement obtenu cristallisé; on le purifie par cristallisation dans l'alcool, pur, il fond à 101-102°. Nous avons également préparé le phtalate double d'isobutyl-cyclohexyle *trans* et de piperazine. Il fond à 167°.

Détermination du poids moléculaire du phtalate :

Poids de phtalate : 0,3475 gr.
 NaOH N/10 : 11,5 cc.
 P. M. trouvé..... 302
 P. M. théorique..... 304

Isobutyl-cyclohexanol TRANS :

Par saponification du phtalate acide, on obtient l'isobutyl-cyclohexanol *trans*. C'est une huile distillant à 212-213° (corr.) sous une pression de 748 mm.

$D_{12} = 0,9037$.
 $N_{12} = 1,4640$.
 R. M. trouvée = 47,62.
 R. M. théorique = 47,70 (Eisenlohr).

A ce sujet, rappelons que la règle de VON AUWERS veut que pour l'isomère *trans* :

la densité soit inférieure,
 l'indice de réfraction soit inférieur
 la réfraction moléculaire soit supérieure.

Or, pour le *cis*, la densité est 0,9119, l'indice de réfraction 1,4666 et la réfraction moléculaire 47,43, le tout à la même température de 12°. La règle de VON AUWERS est donc confirmée.

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Poids de substance : 0,0745 gr.

Poids de H ₂ O : 0,0862 gr.	Poids de CO ₂ : 0,2087 gr.
H % trouvé 12,85	C % trouvé 76,4
H % théorique 12,82	C % théorique..... 76,9

Phényl-uréthane. — Elle est préparée de la même manière que celle de l'isomère *cis*. Elle fond à 74°.

TROISIEME PARTIE

La préparation des deux alcools isomères avait pour but d'expérimenter, sur eux, les mesures devenues courantes au laboratoire. Ces mesures sont :

- La saponification des phtalates ;
- L'éthérification avec ou sans catalyseur
- La déshydratation des alcools ;
- L'oxydation des alcools par l'acide chromique.

Les techniques de ces mesures, — les mêmes d'ailleurs que celles utilisées par nos camarades de laboratoire — seront décrites une fois pour toutes dans ce chapitre.

Vitesse de saponification des phtalates

C'est certes une des mesures les plus intéressantes, parce que, d'une part, elle est sensible à l'empêchement stérique et que, d'autre part, elle obéit à la loi des réactions bimoléculaires; ceci permettant de calculer des constantes de vitesses, et par là, d'exprimer la facilité de la réaction par un nombre.

Mode opératoire. — On pèse 1/200 de molécule de phtalate (soit 1.52 gr.) que l'on place dans un ballon jaugé de 50 cc. On ajoute, en présence de phénol-phtaléine de la soude N, jusqu'à neutralité. (On doit trouver exactement 5 cc.) On ajoute encore un volume égal de soude. Si les mesures doivent être faites dans l'eau, on complète à 50 cc. avec de l'eau. Si l'on veut faire des mesures dans l'alcool à 75 %, il suffit de compléter avec de l'alcool à 95 %.

On porte aussitôt au thermostat, et, au bout de deux ou trois minutes, on fait un prélèvement de 5 cc. Ce moment est considéré comme temps 0. On titre, en présence de phénol-phtaléine, par l'acide sulfurique N/20.

A des intervalles de temps convenablement choisis, on fait d'autres prélèvements que l'on titre de la même manière.

De ces titrages, on calcule le pourcentage d'éther saponifié et la constante de vitesse K des réactions bimoléculaires d'après la formule :

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

formule dans la quelle t est le temps exprimé en heures; a est la concentration initiale; x la concentration en éther qui a été saponifiée, ces concentrations étant évaluées en molécules par litre.

1^{re} SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	39°	Temps :	en heures.
Concentration :	N/10	Solvant :	eau.
Prélèvements :	5 cc.	Titration par :	SO ⁴ H ² N/20.

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.9	—	—
48	8.7	12	0.029
96	7.8	21	0.028
144	6.9	30	0.031
192	6.3	36	0.030
264	5.5	44	0.030
384	4.3	56	0.034

Moyenne : $K=0.030$

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	10.1	—	—
24	8.1	29	0.104
33	7.15	29.5	0.127
47	6.65	34.5	0.112
48	6.65	34.5	0.110
72	5.6	45	0.113
104	4.85	52.5	0.106
144	3.3	68	0.130

Moyenne : $K=0.114$

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{trans}}}{K_{\text{cis}}} = 3.8$$

2^e SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	70°	Temps :	en heures.
Concentration :	N/10	Solvant :	eau.
Prélèvements :	5 cc.	Titration par :	SO ³ H ² N/20.

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.8	—	—
5	8.9	9	0.21
9	8.15	16.5	0.23
23	6.15	36.5	0.26
32	5.05	47.5	0.30
48	4.35	54.5	0.26
95	2.95	68.5	0.24

Moyenne K = 0.25

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.9	—	—
1	9	9	1.60
3	7.7	22	0.99
5	6.5	34	1.06
8	5.6	43	0.97
9	5.5	44	0.90
23	4	59	[0.64] (*)

Moyenne K = 0.98

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{trans}}}{K_{\text{cis}}} = 3.9$$

(*) Pour cette dernière mesure, la solution n'était pas homogène.

3^e SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	39°	Temps :	en heures
Concentration :	N/10	Solvant :	alcool à 75 %
Prélèvements :	5 cc.	Titration par :	SO ⁴ H ² N/20

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.9	—	—
10	9.3	6	0.065
24	8.7	12	0.060
47	7.45	24.5	0.070
72	6.8	31	0.063
104	6.05	38.5	0.062
144	4.8	51	0.074
240	2.2	77	[0.14]

Moyenne K = 0.066

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.8	—	—
10	8.5	13	[0.15]
24	6.6	32	0.20
33	5.6	42	0.23
47	4.95	48.5	0.22
72	3.55	62.5	0.25
104	2.6	72	0.24
144	2.2	76	0.25

Moyenne K = 0.23

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{trans}}}{K_{\text{cis}}} = 3.5$$

4^e SÉRIE. — Conditions expérimentales.

Température :	69°	Temps :	en heures
Concentration :	N/10	Solvant :	alcool à 75 %
Prélèvement :	5 cc.	Titrage par :	SO ⁴ H ² N/20

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.8	—	—
1	8.9	11	1.24
3	7.25	25.5	1.19
5	5.9	39	1.35
7	5.25	45.5	1.26
10	4.3	55	1.30
23	2.6	72	1.23

Moyenne, K = 1.2;

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.7	—	—
1/2	8.4	13	3.19
1	7.4	23	3.21
2	6.1	36	3.04
3	5.1	46	3.11
5	3.8	59	3.20
7	3.1	66	3.13
10	2.35	73.5	3.22

Moyenne, K = 3.16

$$\text{Rapport } \frac{K \text{ trans}}{K \text{ cis}} = 2.5$$

En résumé, l'étude de la saponification des phtalates d'isobutyl-cyclohexyle a donné les résultats suivants :

	K cis	K trans	$\frac{K \text{ trans}}{K \text{ cis}}$
Eau 39°	0,030	0,114	3,8
Eau 70°	0,25	0,98	3,9
Alcool 75 % 39°	0,066	0,23	3,5
Alcool 75 % 69°	1,26	3,16	2,5

Dans tous les cas, le *trans* se saponifie plus vite que le *cis*.

Vitesse d'éthérification des ortho-isobutyl-cyclohexanols

Afin de poursuivre les recherches dans la même voie et d'avoir des résultats comparables aux précédents, nous nous sommes placés exactement dans les mêmes conditions expérimentales que celles employées par nos prédécesseurs. Comme eux, nous avons fait deux séries de mesures :

La première série est l'éthérification par l'acide acétique à 39° en présence d'acide sulfurique comme catalyseur; la seconde est l'éthérification par l'acide acétique à 100° sans catalyseur.

Pour faire ces mesures, nous avons adopté la technique suivante :

On pèse exactement 1/200 de molécule de l'alcool à étudier, soit 0 gr. 78 dans un petit bécher. Dans le même bécher, on pèse exactement 1/100 de molécule d'acide acétique contenant, s'il y a lieu, 2 % de son poids d'acide sulfurique pur (soit 0 gr. 76 quand on emploie l'acide acétique pur ou 0 gr. 612 d'acide acétique à 2 % d'acide sulfurique). On mélange très soigneusement les deux produits. On prépare à côté de petites ampoules numérotées et tarées de 1/2 cc. environ de capacité. Ces ampoules sont terminées par une partie effilée ouverte.

On place 5 ou 6 de ces ampoules dans le bécher, la pointe dirigée vers le bas plongeant dans le mélange. Le bécher est placé dans un siccateur à vide. On fait le vide à la trompe jusqu'à une pression de 20 cm. environ. On laisse rentrer l'air, le liquide pénètre dans les ampoules. On ferme la pointe à la flamme et on les pèse à nouveau.

Les ampoules sont placées toutes au thermostat réglé à la température choisie. Au bout de 2 minutes, lorsque l'équilibre de température est établi, on prélève une ampoule qu'on casse dans un flacon solide. On titre l'acidité par NaOH N/10. L'heure exacte du prélèvement de cette première ampoule est considérée comme temps 0. Au bout de temps convenablement choisis, on titre les autres ampoules.

Étant donnés le poids de liquide contenu dans chaque ampoule, et le nombre de cc. de soude N/10 trouvés, on calcule, pour chaque ampoule, quelle serait la quantité de soude versée pour un poids donné de liquide; soit par exemple pour le poids

correspondant à 1/1000 mol. d'alcool. (C'est l'ordre de grandeur de ce qui est contenu dans chaque ampoule.)

Pour les titrages successifs, on trouve des quantités décroissantes de soude (ramenées à 1/1000 de mol. d'alcool). Ceci indique qu'une certaine quantité d'acide acétique a éthérifié la quantité correspondante d'alcool. On en tire ainsi le pourcentage éthérifié.

On ne peut pas, dans ce cas, déterminer la constante de vitesse K, car au cours de l'éthérification il se forme de l'eau : le milieu ne demeure pas semblable à lui-même au cours des mesures.

1^{re} Série :

Conditions expérimentales.

Température : 100°
 Temps : en heures
 Titrage par (*) : NaOH N/10

Contenu moyen des ampoules (1/1000 M)

1/1000 M. s-butyl-cyclohexanol 156 mg.
 2/1000 M acide acétique 120 r.g.
 Total (*) 276 mg

Cis

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.2698	16.6	0
9	0.2424	13.5	18
31	0.2474	12.85	31
166	0.3184	14.05	54

Trans

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.1246	7.55	0
8	0.2272	12.7	18.5
32	0.3890	20.3	30
167	0.3090	14.2	48

Ces tableaux montrent que cette fois les vitesses sont sensiblement les mêmes avec une vitesse très légèrement plus grande pour le *trans*.

Cette faible différence est conforme aux résultats trouvés précédemment. Ainsi, pour éthérifier 30 % d'alcool, il faut 32 heures pour l'isomère *cis* et 28 heures pour l'isomère *trans*.

(*) Au temps zéro, une ampoule contenant 276 mg. de produit (1/1000 M.) est neutralisée théoriquement par 20 cc. de soude N/10. Pour faire les calculs, il est commode de ramener le nombre de centimètres cubes trouvé à ce qu'il serait pour un poids de 276 mg.

2^e Série :*Conditions expérimentales.*

Température : 39°
 Temps : en heures
 Titration par (*) : NaOH N/10

Contenu moyen des ampoules (1/1000 M).
 1/1000 M. s-butyl-cyclohexanol 120 mg.
 2/1000 M. acide acétique 156 mg.
 Acide sulfurique pur 2,4.
 Total (*) 278,4

Cis

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.2170	13.35	0
8	0.2318	12.65	22.5
22	0.2314	11.45	38
46	0.3286	14.9	51
125	0.2614	11.05	60.5

Trans

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.2236	13.5	0
5	0.2898	15.8	17
9	0.2504	12.65	30
23	0.2700	12.3	46
47	0.2456	10.6	53

Ces résultats sont conformes à ceux des travaux antérieurs, à savoir que l'éthérification en présence de catalyseur est plus rapide pour l'alcool trans que pour l'alcool cis. Ainsi, pour obtenir 30 % d'éthérifié, il faut 13 heures pour l'alcool cis, alors qu'il n'en faut que 9 pour l'alcool trans.

Vitesse de déshydratation des isobutyl-cyclohexanols

Les vitesses de déshydratation des alcools ont été étudiées au laboratoire par notre camarade BARBIER (13). Nous avons travaillé dans les mêmes conditions expérimentales que cet auteur : La déshydratation est faite en ampoules scellées, par un poids égal à celui de l'alcool, d'une solution à 3 % d'acide sulfurique dans l'oxyde de butyle. BARBIER utilisait principalement les températures de 140° et 160°. Après des essais, nous avons adopté la

(13) VAVON et BARBIER. *Bull. Soc. Chim.*, t. 49, p. 567.

(*) Une ampoule contenant 278,4 mg. de produit, demande, au temps 0, pour être neutralisée, 20,5 cc. de NaOH N/10, dont 20 cc. pour l'acide acétique et 0,5 cc. pour l'acide sulfurique. Pour faire commodément les calculs, on ramènera à 1/1000 de molécule, puis on retranchera 0,5 cc. pour l'acide sulfurique et, du résultat obtenu, on tirera le pourcentage éthérifié.

température de 140° à laquelle le *cis* et le *trans* ont des vitesses de déshydratation mesurables.

(Voir le mode opératoire à la page suivante.)

Conditions expérimentales.

Température : 140°
 Temps : en minutes
 Titration par (*) $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$ N/20

Contenu moyen des ampoules

(1/1000 M).

1/1000 M. isobutyl-cyclohexanol 156 mg
 Oxyde de butyle à 3% SO_4H_2 .. 156 mg
 Total (**). 312 mg

Cis

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.1492	0.4	2
15	0.2059	6.4	50%
30	0.1923	8.9	45
45	0.2351	11.9	49
90	0.1474	10.35	68

Trans

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.1851	0.2	1%
60	0.1867	1.3	7
120	0.1806	4.1	22
180	0.2048	8.4	40
240	0.1804	8.2	44
360	0.1636	10	49

(*) Le nombre de centimètres cubes indiqué dans le tableau est la différence entre les quantités d'hyposulfite nécessaires, pour le titrage à blanc de la solution de brome, et pour la mesure proprement dite.

(**) Pour une réaction totale, une ampoule contenant 312 mg. de produit est titrée par 40 cc. d'hyposulfite N/20. Pour faire les calculs, il est commode de ramener le nombre de centimètres cubes trouvés à ce qu'il commode de ramener le nombre de centimètres cubes trouvé à ce qu'il serait pour 312 mg.

Mode opératoire. — On pèse des poids égaux d'alcool et d'oxyde de butyle contenant 3 % d'acide sulfurique. On mélange les deux liquides et on en remplit des ampoules comme il a été déjà décrit pour l'éthérification. On place les ampoules dans une jaquette thermostatique dont la température est maintenue à 140° par ébullition d'oxyde de butyle. A des temps convenablement choisis, on prélève une ampoule, on la casse dans un solide flacon contenant du chloroforme anhydre. On ajoute une quantité connue, et en excès, d'une solution de brome dans le chloroforme environ N/10. Quelques instants après, on ajoute 10 cc. d'iodure de potassium à 5 % et 100 cc. d'acide sulfurique à 20 %. On agite, et on titre l'iode déplacé, par l'excès de brome, par l'hyposulfite N/20.

En même temps, on titre, de la même manière, la même quantité de la même solution de brome. La différence entre les deux lectures donne la quantité d'hyposulfite N/20 correspondant au brome qui a réagi et par conséquent correspondant à la quantité d'alcool déshydraté. On ramène cette quantité à 1/1000 de molécule d'alcool et on en déduit le pourcentage déshydraté.

De ces tableaux, il apparaît que pour déshydrater 30 % d'alcool, il faut 15 minutes pour le *cis* tandis qu'il en faut 135 pour le *trans*.

Ainsi que l'avait montré BARBIER, la déshydratation est plus rapide pour le *cis* que pour le *trans*. Pour l'alcool *trans*, la courbe de déshydratation présente un point d'inflexion. Il semble donc que la réaction soit, au début, autocatalytique. La vitesse de déshydratation de l'alcool *cis* est trop rapide pour laisser voir ce même point d'inflexion.

Vitesse d'oxydation des isobutyl-cyclohexanols

ZAREMBA (14) au laboratoire, a étudié les vitesses d'oxydation des différents cyclanols. Nous avons opéré dans les mêmes conditions expérimentales que lui. Les expériences de Zaremba étaient faites à la concentration de M/200 en utilisant comme solvant l'acide acétique aqueux à 50 ou 75 %. L'oxydant utilisé était l'acide chromique pur; la température, tantôt 25°, tantôt 39°.

(14) VAVON et ZAREMBA. *Bull. Soc. Chim.*, t. 49, p. 1853.

Mode opératoire. — Lorsqu'on doit faire plusieurs mesures dans des conditions expérimentales différentes, il est commode d'utiliser le mode opératoire suivant :

On prépare séparément, et on place à la température choisie :

1° Une solution d'acide chromique M/100 ($\text{Cr}^2\text{O}^6/300$) dans l'acide acétique à 50 %.

2° Une solution M/50 de chacun des deux alcools dans l'acide acétique pur.

3° De l'acide acétique pur.

4° De l'eau distillée.

L'acide acétique utilisé a été préalablement distillé en présence d'acide chromique.

Pour opérer avec l'acide acétique à 50 %, on mélange dans un ballon déjà placé dans le thermostat : 50 cc d'acide chromique, 25 cc d'eau et enfin 25 cc de la solution d'alcool.

Pour opérer avec l'acide acétique à 75 %, on remplace les 25 cc d'eau par 25 cc d'acide acétique.

Dans les deux cas, on ajoute la solution d'alcool la dernière, on agite rapidement et on fait de suite un premier prélèvement de 10 cc (temps 0). Chaque prélèvement est additionné de 10 cc d'aide sulfurique environ N et de 10 cc d'iodure de potassium environ N/10. On attend cinq minutes puis on titre l'iode libéré par l'hyposulfite N/100.

De ces titrages, on déduit la quantité d'acide chromique qui a réagi et, de là, le pourcentage d'alcool oxydé. On calcule la constante de vitesse K d'après la loi des réactions bimoléculaires :

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

Dans cette formule, a représente la concentration initiale, x la concentration de ce qui a réagi, chacun étant évalué en molécules par litre, t est le temps exprimé en minutes.

La réaction d'oxydation s'écrit :



L'écriture de cette réaction ne laisse pas prévoir que la réaction doit suivre la loi des réactions bimoléculaires, ce que l'expérience a montré.

1^{re} SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	25°	Temps :	en minutes
Concentration :	N/200	Solvant :	acide acétique à 75 %
Prélèvements :	10 cc.	Titration par :	S ² O ³ Na ² N/100

Cis

TEMPS	c. c.	%	K	
0	10.15	0	—	
15'	8.8	13.5	2.04	
30'	7.95	22	1.85	
51'	6.95	32	1.78	
90	5.65	45	1.74	
150	4.3	58.5	1.78	
210	3.45	67	1.82	
270	2.95	72	1.78	Moyenne, K = 1.82

Trans

TEMPS	c. c.	%	K	
0	10	—	—	
40	9.15	8.5	0.464	
120	7.8	22	0.470	
240	6.3	37	0.486	
360	5.35	46.5	0.483	
510	4.4	56	0.499	
1380	1.95	80.5	[0.590]	Moyenne, K = 0,480

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 3.6$$

2^e SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	39°	Temps :	en minutes
Concentration :	N/200	Solvant :	acide acétique à 50 %
Prélèvements :	10 cc.	Titration par :	S ² O ³ Na ² N/100

Alcool cis

TEMPS	c. c	%	K
0	9.9	—	—
60	8.5	14	0.554
120	7.5	24	0.538
180	6.6	33	0.561
300	5.35	45.5	0.572
420	4.4	55	0.601
570	3.55	63.5	0.633
1440	1.4	85	[0.851]

Moyenne, K = 0,575

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	10	—	—
120	9.2	8	0.144
300	8.1	19	0.156
570	6.95	30.5	0.153
1440	4.35	56.5	0.180
1980	3.45	65.5	0.190
3000	2.3	75	0.233

Moyenne K = 0,165

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 3.5$$

3^e SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	39°	Temps :	en minutes
Concentration :	N/200	Solvant :	acide acétique à 75 %
Prélèvements :	10 cc.	Titration par :	S ² O ³ Na ² N/100

Cis

TEMPS	c. c.	%	K	
0'	9.8	0	—	
15	7.25	25.5	4.78	
25	6.3	35	4.47	
40	5.25	45.5	4.42	
60	4.25	55.5	4.44	
90	3.3	65	4.44	
120	2.65	71.5	4.56	Moyenne, K = 4.58
180	1.75	80.5	4.87	

Trans

TEMPS	c. c.	%	K	
0'	9.95	—	—	
20	8.8	11.5	1.31	
60	7.25	27	1.25	
120	5.7	42.5	1.24	
180	4.6	53.5	1.30	
220	4.05	59	1.30	Moyenne, K = 1.29
309	3.35	66	1.32	

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 3.6$$

En plein accord avec les résultats obtenus par ZAREMBA, nous avons toujours constaté que l'isomère *cis* s'oxydait plus vite que l'isomère *trans*. De plus, le rapport des constantes est sensiblement le même dans les différentes conditions expérimentales utilisées.

Comme déjà Zaremba l'avait constaté, l'eau a une influence très importante sur la vitesse de la réaction. Dans notre cas, à 39° la vitesse de réaction est 8 fois plus rapide dans l'acide acétique à 75 % que dans l'acide acétique à 50 %.

CONCLUSION

Dans cette partie de notre travail, nous avons donné deux procédés de préparation de l'isobutyl-cyclohexanone. Nous avons montré que, par hydrogénation de cette cétone, on obtient deux alcools différents : l'un des isomères s'obtient par hydrogénation par le sodium, et l'autre par hydrogénation catalytique au noir de platine en présence d'acide chlorhydrique. Les travaux antérieurs permettent d'attribuer à l'*alcool sodium* la structure *trans* et à l'*alcool platine* la structure *cis*.

L'éthérification et la saponification sont plus rapides pour l'alcool *trans* que pour le *cis*; et c'est l'inverse pour la déshydratation et l'oxydation.

En comparant les vitesses que nous avons obtenues à celles qu'avait obtenues GUÉDON pour la saponification et l'éthérification des *n*-butyl-cyclohexanols, BARBIER pour leur déshydratation, et ZAREMBA pour leur oxydation, on constate qu'elles ne sont pas très différentes. Ainsi la ramification des radicaux, lorsqu'elle n'est pas au voisinage immédiat du point d'attache a peu d'influence sur les vitesses de réaction. A la fin du chapitre suivant, un tableau permettra une meilleure comparaison entre les trois radicaux butyle.

CHAPITRE III.

LES ORTHO-S-BUTYL-CYCLOHEXANOLS

Dans la série des butyl-cyclohexanols, le radical butyl secondaire est fort intéressant à étudier. Les radicaux secondaires, en effet, se différencient notablement des radicaux primaires correspondants.

Dans l'introduction de notre travail, nous avons comparé les ortho-propyl et les ortho-isopropyl-cyclohexanols. Il existe entre eux une grande différence de vitesse de réaction. Est-elle due à des propriétés spéciales du groupement isopropyle ou bien les autres radicaux secondaires se comportent-ils d'une manière semblable?

Ce chapitre sera divisé en trois parties : La première comprendra la préparation de la s-butyl cyclohexanone par l'intermédiaire du cyclohexanone carbonate d'éthyle; la seconde sera consacrée à la préparation de cette cétone et des alcools *cis* et *trans* correspondants à partir de l'anisidine; et enfin dans la troisième partie nous étudierons les vitesses de réaction des s-butyl-cyclohexanols.

PREMIÈRE PARTIE

La méthode de synthèse par le cyclohexanone carbonate d'éthyle décrite dans le premier chapitre de notre travail avait surtout pour but de préparer la s-butyl-cyclohexanone.

Les chapitres I et II de ce travail ont montré que cette méthode donnait des résultats satisfaisants surtout en ce qui concerne la n-butyl-cyclohexanone.

Le cyclohexanone carbonate d'éthyle était celui dont la préparation a été décrite au chapitre I.

Le bromure de butyle secondaire était préparé d'une manière identique au bromure de butyle normal avec des rendements de 70 %.

S-butyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle

On chauffe à l'ébullition et avec un réfrigérant à reflux 1,1 molécule de cyclohexanone carbonate d'éthyle, 1 molécule de bromure de s-butyle et un certain volume d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu. L'éthylate est environ normal; la quantité à ajouter est déterminée exactement par titrage de manière à avoir 1 molécule.

Des titrages à des intervalles déterminés nous indiquaient la progression de la réaction (voir ch. I). La réaction est pratiquement terminée au bout de 36 à 40 heures (Pour le radical n-butyle, il fallait 9 à 10 heures et pour le radical isobutyle, 20 heures).

On chasse l'alcool sous un vide partiel; on ajoute de l'eau, on décante en recueillant la couche huileuse, l'eau est lavée par de l'éther qui est joint à l'huile, enfin on sèche sur chlorure de calcium et on distille.

Par ce procédé, à partir d'une molécule de cyclohexanone carbonate d'éthyle, nous avons obtenu en moyenne 200 gr. de distillat brut (E : 120°-145°). Ce dernier, rectifié avec une colonne a donné 180 gr. d'un produit distillant à 135°-138° sous 14 mm. de pression. Le rendement est de 80 %.

Etude du produit E : 135-138°

Différents auteurs ont étudié la condensation des halogénures d'alcoyle avec les dérivés sodés des cétone-carbonate d'éthyle.

BOUVEAULT (1) obtient des rendements théoriques dans l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé du cyclopentanone carbonate d'éthyle. KÖTZ (2) prépare avec de bons rendements

(1) BOUVEAULT. *Bull. Soc. Chim.* 1899, t. 21, p. 1021.

(2) KÖTZ. *Lieb. Ann.*, t. 350, p. 213.

(60 %) le méthyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle; il prépare aussi le dérivé isopropylé sans signaler de difficultés particulières mais sans indiquer de rendements. HALLER et CORNUBERT (3) puis VAN RYSELBERGHE (4) s'accordent pour dire que les rendements en produit méthylé sont très variables d'une opération à l'autre. MM. CORNUBERT et BOREL (5) ont trouvé la cause de ces anomalies: un excès d'éthylate catalyse l'ouverture du cycle par fixation d'une molécule d'alcool; il y a formation d'adipate diéthylique. Pourtant, même lorsque l'éthylate est en défaut, il peut en exister une petite quantité à l'état libre grâce à un équilibre possible entre le dérivé sodé de l'éther cétonique et ses constituants. Cette petite quantité d'éthylate pourrait jouer un rôle néfaste dans les préparations difficiles. DIECKMANN (6), dans ses travaux signale: « L'alcoylation n'a pas lieu » dans tous les cas normalement comme dans le cas de l'iodure « de méthyle. Des expériences avec le dérivé isobutylé du s-méthyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle ont donné, à côté du produit normal, une grande quantité de méthyl adipate d'éthyle et d'isobutyl-méthyl-adipate d'éthyle.

HOREAU (7) avait trouvé une manière élégante d'éviter cette réaction secondaire: au lieu d'employer l'éthylate, il prépare le dérivé sodé avec de la soude en quantité un peu moindre que ne le veut la théorie; il fait ensuite la condensation en milieu hydro-alcoolique. Il a obtenu de bons résultats pour la préparation de quelques dérivés du cyclopentanone carbonate d'éthyle (En transportant cette méthode dans la série cyclohexanique, nous n'avons obtenu que de la cyclohexanone: le cyclohexanone carbonate d'éthyle se décarboxéthyle facilement dans ces conditions, ainsi que nous l'avons montré dans le chapitre premier).

Au début, nous avons cru que le produit E: 135°-138° était le s-butyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle. Successivement, nous nous sommes aperçus que:

1° Par action des alcalis, on obtient des produits acides et des produits neutres; la proportion de chacun d'eux est constante, quels que soient le solvant, la concentration, et l'agent de saponification. Si l'on avait du butyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle pur, les proportions des produits acides et neutres varieraient probablement en changeant les conditions de saponification.

(3) HALLER et CORNUBERT.

(4) VAN RYSELBERGHE. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, t. 35, p. 310.

(5) BORREL. *Thèse de Doctorat*, Nancy 1929.

(6) DIECKMANN. *Lieb. Ann.*, t. 317, p. 27.

(7) HOREAU. *Thèse de Doctorat*, Nancy 1933, p. 16.

2° Le produit acide est identifié par son point de fusion et son poids moléculaire : c'est uniquement de l'acide pimélique et non de l'acide butyl-pimélique, pourtant c'est ce dernier qui devrait normalement se former au cours de la saponification du s-butyl cyclohexanone-carbonate d'éthyle.

3° Les constantes physiques du produit E : 135°-138° sont :

$$D_{1,1} = 1,0032$$

$$N_{1,1} = 1,4400$$

$$\text{Réfraction spécifique} = 0,2634.$$

La réfraction moléculaire calculée pour $C^{18}H^{20}O^2$ d'après la réfraction spécifique trouvée est 59,42, alors que la réfraction moléculaire théorique du butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle est 61,70. La différence est assez sensible.

4° Le dosage de carbone et d'hydrogène sur le produit E : 135°-138° a donné les résultats suivants :

1° dosage. — Poids de substance : 0,1028.

Poids de H_2O	0,0943 gr.	Poids de CO_2	0,2201 gr.
H % trouvé	10,19	C % trouvé	58,4

2° dosage. -- Poids de substance : 0,0947.

Poids de H_2O	0,0869 gr.	Poids de CO_2	0,2042 gr.
H % trouvé	10,2	C % trouvé	58,8

Pour le s-butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle, les pourcentages théorique sont :

$$H = 9,73 \%$$

$$C = 69,0 \%$$

Le produit E : 135°-138° n'était pas le butyl cyclohexanone carbonate d'éthyle, mais un mélange de ce corps avec une grande quantité d'adipate diéthylique. Ainsi s'expliquent :

1° Que les proportions de produits neutres et acides sont constantes : l'adipate diéthylique se saponifie d'abord.

2° La formation d'acide adipique par saponification.

3° La réfraction spécifique 0,2834 donne pour le pimélate diéthylique une réfraction moléculaire de 56,1 alors que la réfraction moléculaire théorique est 56,30. Ces deux nombres concordent sensiblement.

4° Enfin les pourcentages de carbone et d'hydrogène dans le pimélate diéthylique sont :

$$H = 9,26 \%$$

$$C = 61,11 \%$$

Ils se rapprochent des résultats expérimentaux.

S-butyl cyclohexanone carbonate d'éthyle.

En mettant à profit la propriété qu'a le pimélate diéthylique de se saponifier plus vite que le butyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle, nous avons réussi à isoler ce dernier corps du mélange E : 135°-138°.

Le mélange éther-pimélate, additionné d'un léger excès de soude alcoolique, est abandonné pendant 24 heures à la température de 39°. On sépare ensuite les produits acides et les produits neutres. Ainsi 207 gr. de mélange E : 135°-138° ont donné 47 gr. de produits neutres bruts desquels, par distillation fractionnée, nous avons retiré 29 gr. de s-butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle souillée encore probablement de s-butyl-cyclohexanone.

Nous avons pris les constances physiques de ce produit :

	$D_{15} = 1,0069$
	$N_{15} = 1,4526$
R. M. trouvée	= 60,56
R. M. théorique	= 61,70 (Eisenlohr).

Semi-carbazone. — Elle est préparée par le procédé habituel; après trois cristallisations dans l'alcool elle fond à 175°-178°.

Dosage d'azote :

Poids de semi-carbazone	= 0,1962 gr.
Volume d'azote	= 25,4 cc.
Température	= 15°4.
Pression	= 742,5 mm.

N % trouvé 14,96 N % théorique..... 14,84

S-butyl cyclohexanone

Le s-butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle peut être décarboxéthylé par action de la soude : il y a à la fois formation de s-butyl-cyclohexanone et d'acide s-butyl-pimélique, comme il est indiqué au schéma du chapitre premier.

On chauffe à l'ébullition et à reflux le s-butyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle avec un excès de potasse alcoolique pendant deux jours. A partir de 32 gr. d'éther, nous avons obtenu 15 gr. de cétone distillant à 204°-207°. Les rendements étaient suffisamment élevés (70 %) pour pouvoir négliger le produit acide d'ouverture du cycle.

Semi-carbazone. — Elle est préparée sur 13 gr. de la cétone précédente. On obtient 20 gr. de semi-carbazone brute que l'on fait recristalliser dans l'alcool et dans la ligroïne.

1 ^{re} cristallisation	alcool	F = 151-153,5	P = 15 gr.
2 ^e	— alcool	F = 152-154	P = 12 gr.
3 ^e	— ligroïne	F = 154-155	P = 10 gr.
4 ^e	— alcool	F = 154-155	P = 8 gr.

Cette même semi-carbazone a été aussi obtenue par un procédé tout différent que nous décrirons dans la deuxième partie de ce chapitre.

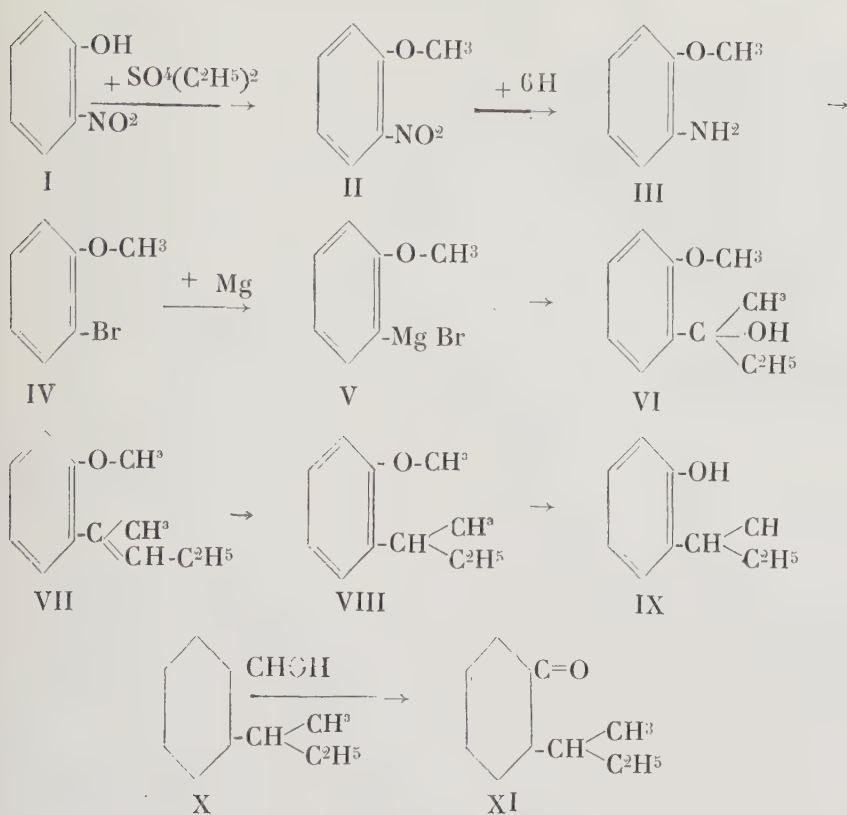
DEUXIÈME PARTIE

Un des buts de ce travail était de trouver une méthode générale permettant de préparer les alcoyl-cyclanones même lorsque le radical alcoyle est secondaire.

La méthode suivante peut convenir. Elle peut paraître compliquée au premier abord mais toutes les réactions successives sont faciles et donnent de bons rendements; ces avantages viennent heureusement compenser l'inconvénient d'une suite un peu longue de réactions.

Le point de départ habituel est l'anisidine (III). A certain moment, ce produit faisant défaut, nous avons dû le préparer lui-même à partir du nitro-phénol (I). Le nitro-phénol est méthylé en ortho-nitro-anisol (II) qui lui-même est réduit en ortho-anisidine (III).

A partir de l'anisidine, on prépare l'ortho-bromo-anisol (IV) par la réaction de Sandmeyer; on en fait le magnésien (V) sur lequel on condense la méthyl-éthyl-cétone. Le carbinol (VI) résultant de cette condensation se déshydrate facilement en s-butylidène-anisol (VII). On hydrogène ce dernier en s-butyl-anisol (VIII). Par déméthylation on passe au s-butyl-phénol (IX), lequel donne par hydrogénation du cycle le s-butyl-cyclohexanol (X). L'isomère ainsi obtenu est le *cis*. Par transposition au sodium, on obtient le *trans* et enfin, par oxydation, l'un et l'autre donnent la s-butyl-cyclohexanone (XI).



Ortho-nitro-anisol

Au début de ce travail, nous n'avions pas en notre possession d'ortho-anisidine; nous en avons préparé à partir de l'ortho-nitro-phénol.

L'orthonitro-phénol est méthylé par le sulfate diméthylque d'après la méthode donnée par ULLMANN (8). On prépare d'abord le sel de soude de l'ortho-nitro-phénol : 70 gr. d'orthonitrophénol (1/2 molécule) sont dissous à chaud dans 100 cc. d'alcool. On ajoute 50 cc. de soude 10 N (quantité théorique). Il se produit un précipité rouge vif très compact. On le malaxe avec un agitateur, on refroidit et on essore. Le produit obtenu contient encore du nitro-phénol. Pour l'en purifier, on le traite par le ben-

(8) ULLMANN. *Lieb. Ann.*, t. 327, p. 114.

zène bouillant. Il suffit d'essorer et de sécher à 105° pour avoir le sel de soude pur et sec.

Pour faire la méthylation, on place 30 gr. de sel de soude du nitrophénol, très sec, dans un ballon avec 10 cc de toluène et 24 cc de sulfate diméthylque fraîchement distillé. On chauffe au bain d'huile à l'ébullition du mélange. Au bout d'une heure, la couleur rouge vif primitive est devenue orangé pâle. On arrête le chauffage; après refroidissement, on alcalinise le produit par de la soude; on extrait le nitro-anisol à l'éther. Il suffit de le sécher et de le distiller. On obtient ainsi, avec un rendement presque quantitatif, 28 gr. de nitro-anisol.

Ortho-anisidine

Elle est préparée en réduisant l'ortho-nitro-anisol par l'étain et l'acide chlorhydrique d'après VERMEULEN (9).

76 gr. 5 d'ortho-nitro-anisol (1/2 mol.) sont mis en contact avec 375 cc d'acide chlorhydrique pur et 160 cc d'eau. On introduit par petites quantités 190 gr. d'étain pulvérisé. L'étain étant dissout, on ajoute de la soude jusqu'à réaction alcaline. On entraîne à la vapeur d'eau et on extrait le distillat à l'éther. On lave la solution étherée d'anisidine avec une solution diluée de soude, pour enlever l'ortho-amino-phénol qui aurait pu se former. La solution est ensuite séchée sur sulfate de soude, puis distillée. L'anisidine passe à 216°-217°. On obtient ainsi 35 gr. d'anisidine, soit un rendement de 58 %.

Ortho-bromo-anisol

Il est préparé par la réaction de SANDMEYER : l'ortho-anisidine est diazotée par NO^+H et le diazoïque est décomposé en présence d'acide bromhydrique et de bromure cuivreux.

On diazote 123 gr. d'anisidine (1 molécule) en solution dans 1 litre d'acide sulfurique à 40 % par une solution concentrée de 69 gr. de nitrite de soude (1 molécule). On refroidit extérieurement et intérieurement en ajoutant des morceaux de glace dans le mélange. A la solution limpide, on ajoute 420 gr. de bromure de sodium ($\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et 120 gr. de poudre de cuivre. (Le « *cuivre électrolytique* » des Etablissements Rhône-Poulenc convient particulièrement).

(9) VERMEULEN, R. *Tr. Ch. Pays-Bas*, t. 26, p. 20.

On chauffe en entraînant à la vapeur d'eau. Lorsque l'eau a cessé d'entraîner le bromo-anisol, on décante. On lave une ou deux fois avec une solution de soude à 5 %. Le bromo-anisol entraîné à la vapeur était jaune, par traitement à la soude, il devient presque incolore. L'expérience nous a montré que ce traitement est très avantageux car le bromo-anisol distille ensuite d'une manière plus satisfaisante que lorsqu'il n'a pas été lavé à la soude.

Chaque opération donne de 90 à 100 gr. de bromo-anisol, ce qui fait un rendement moyen de 50 %.

Nous avons ainsi préparé 1.564 gr. de bromo-anisol à partir de 1.878 gr. d'anisidine. On a donc, pour la totalité des opérations, un rendement global de 55 % (compte tenu du bromo-anisol récupéré des têtes et des queues de distillation).

Butylidène-anisol

Les 1.564 gr. de bromo-anisol obtenus devaient être transformés en magnésien. Pour appliquer la réaction de Grignard à la préparation massive, nous avons utilisé un dispositif permettant d'augmenter notablement la rapidité du traitement.

La préparation du magnésien est faite dans un premier ballon, portant, comme à l'ordinaire un réfrigérant ascendant et une ampoule à brome. Un siphon plonge au fond de ce ballon et aboutit au fond d'un autre ballon, placé à côté du premier et monté d'une manière semblable. Lorsqu'on a complètement terminé la préparation du magnésien dans le premier ballon, on envoie un courant d'azote par l'extrémité du réfrigérant, et le magnésien est ainsi transvasé dans le second ballon qu'on avait eu soin de remplir d'azote. Là, on fait la condensation avec le méthyl-éthyl-cétone dans les conditions habituelles. Le produit de la condensation est ensuite traité par l'eau acidulée, décanté et distillé. Dès que le magnésien est snphoné, on peut recommencer un nouveau magnésien dans le premier ballon sans avoir de difficulté pour déclancher la réaction.

Par opération, nous traitons 1 molécule de bromo-anisol (187 g.) que nous condensons avec 1 molécule de méthyl-éthyl-cétone.

Le carbinol, produit normal de la réaction, ne peut pas être isolé : il se déshydrate déjà partiellement lorsqu'on distille l'éther

de la solution éthérée. Nous n'avons pas cherché à l'isoler, au contraire, nous avons achevé la déshydratation.

Déshydratation. — Au carbinol déjà partiellement déshydraté, on ajoute un volume égal d'oxyde de butyle contenant 3 % de son poids d'acide sulfurique pur. On chauffe jusqu'à distillation d'une partie de l'oxyde de butyle. Après refroidissement, on décante et on lave avec une solution diluée de carbonate de soude, puis avec de l'eau et, finalement on distille sous vide. Ce produit distille mal, mais l'expérience nous a montré qu'après hydrogénation de la double liaison, le produit saturé se purifiait mieux. Nous avons recueilli tout ce qui distillait de 100 à 115° sous pression de 14 à 17 mm.

A partir de 1.564 gr. de bromo-anisol nous avons obtenu au total 986 gr. de butylidène anisol, soit un rendement de 72 %.

S-butyl-anisol

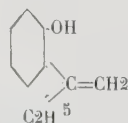
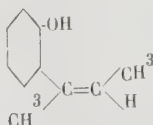
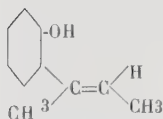
On peut facilement hydrogéner la double liaison sans hydrogéner le cycle, car la vitesse d'hydrogénation de ce dernier est beaucoup plus lente que celle de la double liaison.

L'hydrogénation est faite par le noir de platine sans le concours d'aucun solvant.

Avec 35 gr. de butylidène anisol brut et un platine de qualité moyenne, nous avons obtenu la vitesse suivante d'hydrogénation :

Temps en minutes	c. c. d'H. fixés
0	0
13	500
26	1.000
65	2.500
80	5 000
145	5.400
265	5.500

(*) Il est possible que l'on ait un mélange des isomères éthyléniques *cis-trans* (I et II) et d'un autre isomère ayant sa double liaison placée différemment (III) :



Ces trois isomères donnent par hydrogénation le même corps saturé.

On rassemble ensuite le produit de plusieurs hydrogénations et l'on distille avec une colonne sous pression réduite. 70 gr. de butylidène-anisol brut ont donné ainsi 54 gr. de butyl-anisol distillant à 102-104° sous 15 mm.

Nous avons obtenu au total à partir de 986 gr. de butylidène-anisol brut, 855 gr. de butyl-anisol soit un rendement de 87 %.

S-butyl-phénol

STÖRMER (10) avait réalisé la déméthylation des ortho et para méthoxybenzophénones. Cet auteur chauffait le produit à déméthyliser avec de l'acide bromhydrique dans l'acide acétique.

En s'inspirant de ces travaux, notre camarade FRANCILLON a réussi la déméthylation du s-butyl-anisol. Après quelques modifications de technique dans le but d'améliorer les rendements (nous sommes arrivé à la méthode suivante :

On chauffe à reflux pendant 3 à 4 heures un mélange de butyl-anisol, d'acide acétique et d'acide bromhydrique à 48 % (*) dans les proportions suivantes :

Pour 20 gr. de s-butyl-anisol, on emploie 30 cc. d'acide bromhydrique et 150 cc d'acide acétique.

Après refroidissement, on ajoute un volume d'eau double de celui du mélange et on extrait trois fois à l'éther de pétrole léger (EK 40°). On extrait ainsi le s-butyl-phénol formé et le s-butyl-anisol qui n'a pas réagi. Pour les séparer, il suffirait de mettre le phénol en solution alcaline; l'expérience montre que le produit brut est trop coloré pour permettre d'opérer ainsi. On chasse l'éther de pétrole au bain-marie et on distille complètement. Sur le produit clair obtenu, on peut alors faire l'extraction sodique. Le distillat se dissout à peu près totalement dans la soude, la solution alcaline est extraite plusieurs fois à l'éther de pétrole léger pour enlever le butyl-anisol. On acidule la solution, on extrait le phénol à l'éther et on le distille à nouveau.

On obtient ainsi un butyl-phénol tout à fait incolore distillant à 112°-113° sous 13 mm. Suivant les opérations, le rendement net varie de 55 à 65 %. Mais en tenant compte du s-butyl-anisol récupéré et du s-butyl-phénol récupéré des têtes et des

(10) STÖRMER. *Ber. dtsch. ch. Ges.*, t. 4, p. 321.

(*) L'acide bromhydrique à 48 % est un mélange azéotropique d'eau et d'acide bromhydrique distillant à 128°.

queues de distillation, le rendement est beaucoup meilleur que ces nombres.

Au total, à partir de 855 gr. de butyl-anisol, nous avons obtenu 541 gr. de butyl-phénol, soit un rendement global de 70 %.

Hydrogénation du s-butyl-phénol

Habituellement, l'hydrogénation des phénols substitués se fait dans l'acide acétique. Elle est souvent difficile.

CALLIER (11) hydrogène l'ortho-isopropyl-phénol à l'aide de 4 gr. d'un platine-fer relativement actif. Il parvient à hydrogéner 20 gr. de phénol par jour. Pour la première moitié de l'hydrogénation, le litre d'hydrogène se fixe en 40 minutes. Il ajoute que le platine se fatigue vite et que la régénération par chauffage est sans effet sur lui.

ANZIANI (12) au contraire semble hydrogéner sans difficulté spéciale le propyl-phénol. Avec 6 gr. de platine très actif, pendant une bonne partie de l'opération, il fixe le litre d'hydrogène en 15 minutes.

La difficulté d'hydrogénation réapparaît avec le n-butyl-phénol de GUÉDON (13) pour lequel il faut environ 3 heures pour fixer un litre d'hydrogène en utilisant 2 gr. de platine.

Ces hydrogénations, faites au laboratoire à des époques différentes, par des expérimentateurs différents et surtout avec des échantillons de platine différents ne peuvent pas facilement être comparées entre elles. Néanmoins, on peut affirmer que dans certains cas apparaissent des difficultés dans l'hydrogénation des phénols ortho substitués.

Hydrogénation dans l'acide acétique

Nous avons également rencontré les mêmes difficultés au cours de l'hydrogénation du s-butyl-phénol. Dans le tableau suivant, nous donnons la « vie » d'un échantillon de 4 gr. de noir de platine qui, neuf, hydrogénait le phénol ordinaire à la vitesse de 1 l. d'hydrogène en 17 minutes.

(11) CALLIER. *Thèse de Doctorat*, Nancy 1926.

(12) ANZIANI. *Thèse de Doctorat*, Nancy 1927.

(13) GUÉDON. *Thèse de Doctorat*, Nancy 1930.

Hydrogénations	Gr. de s-butyl-phénol	Minutes pour fixer :			
		500 cc.	1 l.	2 l.	4 l.
1 ^{re} hydrogénation	8	—	63	126	316
2 ^e —	6	27	60	130	—
3 ^e —	8	30	90	240	562
4 ^e —	5	160	360	—	—
5 ^e hydr. (apr. régénération)	5	110	250	—	—

De l'observation d'un grand nombre d'hydrogénations, nous avons tiré certaines conclusions.

1) Tous les échantillons de s-butyl-phénol provenant de préparations différentes ne sont pas équivalents au point de vue de l'hydrogénation.

2) Avec certains échantillons de phénol, la vitesse d'hydrogénation, bien que faible, diminue peu au cours de l'hydrogénation; dans ce cas, le platine a conservé à peu près la même activité pour l'opération suivante.

3) Avec d'autres échantillons de phénol, la vitesse d'hydrogénation sensiblement égale à la précédente au début, décroît fortement au cours de la réaction. Dans ce deuxième cas, le platine a des propriétés catalytiques fortement diminuées à l'hydrogénation suivante.

4) Le chauffage du platine à 160° et même à 180° n'améliore guère la qualité du platine.

Après ces conclusions, il était indiqué de rechercher à préparer un phénol *qui n'empoisonne pas le platine*.

Malgré des tentatives répétées, les résultats ont toujours démenté nos recherches. A l'heure actuelle, nous ne connaissons pas la cause qui différencie des échantillons de phénol préparés dans des conditions aussi semblables que possible.

Hydrogénation dans l'oxyde de butyle

A ce moment, nous avons constaté que l'oxyde de butyle se comportait d'une manière tout à fait différente de l'acide acétique.

Dans l'oxyde de butyle, la vitesse d'hydrogénation, lente au début, s'accélère et devient, à un certain moment à peu près constante. Et cela quel que soit l'échantillon de phénol employé, la « période lente » du début durant un peu plus longtemps avec

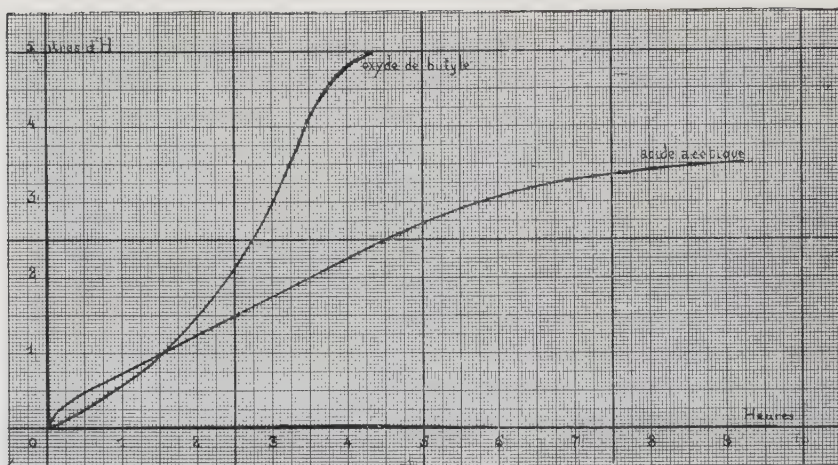
un « mauvais » phénol. Nous donnons ci-dessous deux hydrogénations faites avec le même échantillon de phénol et le même platine, l'une dans l'acide acétique (8 gr. de s-butyl-phénol), l'autre dans l'oxyde de butyle (10 gr. de s-butyl-phénol). Dans le cas de l'acide acétique, le platine était neuf, tandis que dans le cas de l'oxyde de butyle, le platine avait déjà été mis hors d'usage par cinq hydrogénations dans l'acide acétique, et celle que nous donnons est la deuxième dans l'oxyde de butyle, sans que le platine n'ait subi aucune régénération par chauffage; il était simplement lavé à l'éther, séché, et abandonné à l'air jusqu'au lendemain.

Dans l'acide acétique :

Temps en minutes	Volumes d'H en litres
25	0,5
130	1,5
265	2,5
350	3
415	3,5
560	4

Dans l'oxyde de butyle :

Temps en minutes	Volumes d'H en litres
45	0,5
90	1
120	1,5
145	2
180	3
205	4
220	4,5
260	5



Le procédé d'hydrogénation dans l'oxyde de butyle est donc de beaucoup supérieur à celui dans l'acide acétique au point de vue de la vitesse d'hydrogénation.

Au point de vue du rendement en s-butyl-cyclohexanol,

l'oxyde de butyle ne paraît pas se différencier des meilleures hydrogénations dans l'acide acétique.

Une difficulté à l'application de ce procédé était le lavage du platine après hydrogénation. On sait que lorsqu'on hydrogène dans l'acide acétique, après avoir décanté la solution hydrogénée, on lave 7 à 8 fois le platine avec de l'éther anhydre.

Dans le cas de l'oxyde de butyle, ce n'était plus possible : en effet, une partie du phénol s'hydrogène en carbure saturé et en eau. Cette eau est insoluble dans l'oxyde de butyle. Il ne semble pas que l'état hétérogène du milieu soit nuisible à l'hydrogénation. Par contre, il rend le lavage à l'éther difficile sinon impossible. Nous avons résolu cette difficulté en utilisant pour le premier lavage du platine un mélange d'alcool et d'éther et en continuant les lavages avec de l'éther anhydre. Loin d'être nuisible, ce traitement a conservé notre platine en bon état.

Nous avons hydrogéné par ce procédé 357 gr. de s-butyl-phénol et nous avons obtenu 190 gr. de s-butyl-cyclohexanol, soit un rendement de 52 p. 100.

Remarque importante

Dans toutes les séries cyclanols étudiées au laboratoire, il existe *deux* carbones asymétriques :

- 1) Le carbone cyclique portant l'oxhydryle,
- 2) Le carbone cyclique portant la chaîne.

En conséquence, il y a possibilité de quatre isomères inverses optiques deux à deux. Au laboratoire, on travaille habituellement sur des racémiques et on ne consère qu'eux; c'est pourquoi on a l'habitude de parler de *deux* alcools : le *cis* et le *trans*, étant bien entendu que chacun d'eux est lui-même un racémique.

Dans le cas des s-butyl-cyclohexanols, la formule comporte *trois* carbones asymétriques, car, en plus des deux précédents, le carbone tertiaire de la chaîne s-butyle est aussi asymétrique. Il y a donc possibilité d'existence de *huit* isomères dont quatre sont les inverses optiques des quatre autres. Comme nous sommes partis de produits inactifs, nous n'obtenons que des racémiques, et, en ne considérant qu'eux, nous pouvons avoir quatre alcools dont deux *cis* et deux *trans*.

La présence de quatre isomères a rendu beaucoup plus difficile qu'à l'ordinaire la purification des phtalates par cristallisation

Pour les mêmes raisons que celles indiquées pour les alcools, il y a possibilité de deux cétones racémiques, chacune d'elles correspondant à une paire d'alcools.

Plus loin, nous montrerons que les alcools *cis* et *trans* que nous avons obtenus donnent une même cétone par oxydation.

s-butyl cyclohexanol *cis*

Le produit d'hydrogénation des cyclanones ou des phénols est un mélange de cyclanols *cis* et *trans*, riche en isomère *cis*.

On rassemble les produits de plusieurs hydrogénations et on en chasse l'éther puis l'alcool et enfin la majeure partie de l'oxyde de butyle. On replace ensuite le résidu en solution dans l'éther et on le lave plusieurs fois à la soude diluée afin de le débarrasser du phénol qui n'a pas été hydrogéné. Finalement, on décante et on distille en prenant ce qui passe de 208° à 218°.

Phtalate acide. — Nous avons tout d'abord tenté de préparer le phtalate acide de ce produit par la méthode au dérivé sodé. Après de multiples essais, nous avons dû y renoncer : le dérivé sodé se fait très difficilement à froid dans l'éther (à chaud, on risquerait de provoquer la transposition). Nous avons réussi à préparer le phtalate acide par la méthode au magnésien qui sera décrite au sixième chapitre. Le phtalate obtenu contient peu de *trans*. Pour l'en débarrasser, nous l'avons saponifié à 10 % et nous avons fait cristalliser le reste. Le tableau suivant donne un exemple de la marche des cristallisations successives.

	Solvant	F	Poids
1 ^{er}	ligroïne	115-132	35
2 ^e	benzène-ligroïne	126-138	28
3 ^e	alcool	134-140	20
4 ^e	alcool	138-144	17
5 ^e	alcool	143-147	14
6 ^e	alcool	145-147	11
7 ^e	alcool	146-148	9
8 ^e	alcool	147-148	—

Le phtalate *cis* pur fond à 147-148°. Nous en avons préparé au total 41 gr.

Détermination du poids moléculaire du phtalate.

Poids de phtalate : 0,4815 gr.
 Soude N/10 15,8 cc.
 Poids moléculaire trouvé 304,7
 Poids moléculaire théor. 304,19

S-butyl-cyclohexanol cis. — Par saponification de son phtalate acide pur, on obtient le s-butyl cyclohexanol *cis*. Cette saponification est très longue. Nous avons chauffé le phtalate jour et nuit pendant deux mois en solution N/2 environ avec excès de soude pour obtenir la saponification à 85 % environ. Les mesures de vitesse de saponification illustreront encore beaucoup mieux cette intéressante particularité. Le s-butyl-cyclohexanol *cis* pur est un liquide qui bout à 113-114° (corr.) sous 750 mm.

Constantes physiques du s-butyl-cyclohexanol cis.

$D_{16} = 0,9260.$
 $N_{16} = 1,4711.$
 R. M. trouvée = 47,14.
 R. M. théorique = 47,70 (Eisenlohr).

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance : 0,0910

Poids de H ² : 0,1057 gr.	Poids de CO ² : 0,2556 gr.
H % trouvé 12,91	C % trouvé 76,6
H % théorique 12,82	C % théorique 76,9

s-butyl-cyclohexanol trans

L'ortho-s-butyl-cyclohexanol *trans* est obtenu à partir du mélange *cis-trans* par transposition au sodium.

A cet effet, il est avantageux d'employer des résidus tels que l'alcool provenant de la saponification partielle du phtalate brut ou l'alcool provenant de la saponification du phtalate des eaux-mères de cristallisation.

La transposition se fait exactement dans les mêmes conditions que celles de l'isobutyl-cyclohexanol.

Phtalate acide. — Il est préparé sur l'alcool brut provenant de la transposition au sodium par le procédé au magnésien (v. chapitre VI). On le purifie par des cristallisations répétées dans la ligroïne et dans l'alcool. Le tableau suivant donne un exemple de ces cristallisations.

	Solvant	F	Poids
1 ^{er}	ligroïne	91-107	28
2 ^e	benzène-ligroïne	99-112	21
3 ^e	alcool	108-113	16
4 ^e	alcool	113-116	12
5 ^e	alcool	115-117	9
6 ^e	alcool	116-117	—
7 ^e	benzène-ligroïne	116-117	—

Finalement, le produit pur fond à 116-117°. Nous en avons préparé 48 gr.

Détermination du poids moléculaire du phthalate :

Poids de phthalate :	0,3780 gr.
NaOH N/10	12,4 cc.
P. M. trouvé	305
P. M. théorique	304

S.-butyl-cyclohexanol trans. — Par saponification de son phthalate acide pur, on obtient le *s-butyl-cyclohexanol trans*. Cette saponification a été effectuée en chauffant pendant 30 heures environ le phthalate avec un léger excès de soude.

Le *s-butyl-cyclohexanol trans* est un liquide qui bout à 114-115° (corr.) sous 750 mm.

Constantes physiques du s-butyl-cyclohexanol trans.

D_{16}	= 0,9246.
N_{16}	= 1,4703.
R. M. trouvée	= 47,14.
R. M. théorique	= 47,70.

Rappelons que pour le *cis*, nous avons trouvé D_{16} : 0,9260; N_{16} : 1,4711; RM : 47,14. En ce qui concerne l'indice et la densité, la règle de VON AUWERS est encore confirmée. Quant à la réfraction moléculaire, elle est la même pour le *cis* que pour le *trans*.

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance : 0,1010 gr.			
Poids de H ₂ O : 0,1170 gr.			
H % trouvé	12,87	Poids de CO ₂ : 0,2826 gr.	
H % théorique à.....	12,82	C % trouvé	76,3
		C % trouvé	76,9

s-butyl-cyclohexanone

Dans une précédente remarque, nous avons vu la possibilité d'existence de quatre alcools : deux *cis* et deux *trans* se correspondant deux à deux.

Les deux alcools décrits plus haut se correspondent-ils? Autrement dit, dérivent-ils de la même cétone. C'est ce que nous avons voulu vérifier en préparant la s-butyl-cyclohexanone à partir de chacun des deux alcools purs.

Préparation de la cétone à partir de l'alcool cis. — On oxyde 1 gr. de s-butyl-cyclohexanol *cis* par le mélange chromique dans les conditions habituelles. On prépare la semi-carbazone du produit d'oxydation. On la purifie par deux cristallisations dans l'alcool. Elle fond à 156-157°.

Préparation de la cétone à partir de l'alcool TRANS. — On opère également sur 1 gr. et dans les mêmes conditions que pour l'alcool *cis*. On fait la semi-carbazone qui, après deux cristallisations dans l'alcool, fond à 156-157°. Mélangée avec la semi-carbazone préparée à partir de l'alcool *cis*, elle n'accuse aucun abaissement du point de fusion. Les deux alcools décrits plus haut correspondent donc bien à une même cétone.

Après ces résultats, nous avons pu préparer la s-butyl-cyclohexanone à partir de mélanges quelconques d'alcools *cis* et *trans*. Nous avons ainsi obtenu environ 40 gr. de semi-carbazone. De cette semi-carbazone, on ne peut pas revenir avec certitude à la même cétone car, ainsi qu'il l'a été démontré pour l'isomenthone, une transposition partielle se produit au moment de la démolition de la semi-carbazone.

Dosage d'azote :

Poids de substance :	0,1680 gr.
Volume d'azote :	30,3 cc.
Température :	19°.
Pression :	739 mm.

N % trouvé	20,05	N % théorique	19,90
------------------	-------	---------------------	-------

TROISIÈME PARTIE

Comme pour les ortho-isobutyl-cyclohexanols, nous avons mesuré les vitesses de saponification des phtalates, d'éthérification, de déshydratation et d'oxydation des alcools. Pour les techniques expérimentales, on se reportera au deuxième chapitre.

Vitesse de saponification des phtalates

Nous avons choisi, comme pour les isobutyl-cyclohexanols la température de 69°; mais, par contre, la très faible vitesse de saponification du phtalate *cis* ne nous a pas permis de faire des mesures à 39°.

1^{re} SÉRIE. — Conditions expérimentales.

Température :	69°	Temps :	en heures.
Concentration :	N/10	Solvant :	eau.
Prélèvement :	5 cc.	Titration par :	SO ³ H ² N/20.

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.9	0	—
15	9.6	3	0.021
45	8.95	9.5	0.024
96	8.35	15.5	0.0195
164	7.6	23	0.0185
240	6.8	31	0.019
360	6.0	39	0.018
430	5.3	46	0.021
564	4.4	55	0.023

Moyenne, K = 0,0205

TEMPS	c. c.	%	K
0	10.1	0	—
2.5	9.35	7.5	0.32
5.5	8.55	15.5	0.33
9	7.7	24	0.35
11	7.2	29	0.36
24	5.5	46	0.34
35	4.3	58	0.38
55	3.2	69	0.39

Moyenne, K = 0,35

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 17.0$$

2^e SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	69°	Temps :	en heures
Concentration :	N/10	Solvant :	alcool à 75 %
Prélèvement :	5 cc.	Titration par :	SO ³ H ² N/20

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.8	0	—
14	8.05	17.5	0.158
24	7.3	25	0.146
45	5.9	39	0.150
71	4.8	50	0.150
96	3.85	60	0.163
135	3.0	68	0.152

Moyenne K=0.153

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	10.0	0	—
1	9.25	7.5	0.81
2.5	3.25	17.5	0.85
5	6.95	30.5	0.88
8	5.9	41	0.87
11	5.1	49	0.87
24	3.3	77	0.85

Moyenne K=0.855

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{trans}}}{K_{\text{cis}}} = 5.6$$

Vitesse d'éthérification

Nous avons mesuré la vitesse d'éthérification par l'acide acétique des s-butyl-cyclohexanols. Dans une première série de mesures, nous avons travaillé à 100° sans catalyseur et, dans une deuxième série à 39° avec de l'acide sulfurique comme catalyseur. Pour les détails plus complets sur le mode opératoire, on se reportera au chapitre deuxième de ce travail.

1^{re} Série :

Conditions expérimentales.

Température : 100°
 Temps : en heures
 Titrage par (*) : NaOH N/10

Contenu moyen des ampoules (1/1000 M)

1/1000 M. s-butyl cyclohexanol. 156 mg
 2/1000 M acide acétique 120 mg
 Total (*) 276 mg

Cis

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.194	14.2	0
10	0.153	10.85	12
20	0.204	13.6	18
31	0.176	11.3	25
52	0.180	11.45	31
85	0.165	9.25	42

Trans

TEMPS	POIDS	c. c.	o/o
0	0.212	15.6	0
5	0.205	14.35	10
10	0.171	11.65	15
20	0.190	12.2	26
31	0.210	12.35	34
52	0.183	10.5	45

(*) Au temps zéro, une ampoule contenant 276 mg. de produit (1/1000 M.) est neutralisée théoriquement par 20 cc. de soude N/10. Pour faire les calculs, il est commode de ramener le nombre de centimètres cubes trouvé à ce qu'il serait pour un poids de 276 mg.

2^e Série :

Conditions expérimentales.

Température : 39°
 Temps : en heures
 Titration par (*) : NaOH N/10

Contenu moyen des ampoules (1/1000 M).	
1/1000 M. s-butyl-cyclohexanol	156 mg
2/1000 M acide acétique	120 mg
Acide sulfurique pur	2,4.
Total (*)	278,4

Cis

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.209	15.55	0
3	0.195	13.9	8
10	0.180	12.4	15
23	0.210	13.8	24
48	0.140	8.6	36
72	0.204	11.9	44.5

Trans

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.176	13.2	0
1	0.212	15.1	10
3	0.189	12.95	18
6	0.250	16.3	27
10	0.242	15.0	36
23	0.204	11.5	52

Dans les deux séries précédentes, l'alcool *trans* s'éthérifie notablement plus vite que le *cis*; pour éthérifier 20 % il faut :

A 100°, sans catalyseur : 48 heures pour le *cis* et 25 heures pour le *trans*.

A 39°, avec catalyseur : 34 heures pour le *cis* et 6 1/2 heures pour le *trans*.

(*) Au temps zéro, une ampoule contenant 278,4 mg de produit (1/1000 M.) est neutralisée théoriquement par 20,5 cc. de soude N/10 dont 20 cc. pour l'acide acétique et 0,5 cc. pour l'acide sulfurique. Pour faire les calculs, il est commode de ramener le nombre de centimètres cubes trouvé à ce qu'il serait pour un poids de 278,4 mg., puis de retrancher 0,5 cc. et enfin d'en déduire le pourcentage éthérifié.

Vitesse de déshydratation

Nous avons mesuré la vitesse de déshydratation des s-butyl-cyclohexanols dans les mêmes conditions que pour les isobutyl-cyclohexanols, c'est-à-dire par l'oxyde de butyle contenant 3 % d'acide sulfurique et à la température de 140°.

Cis

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.220	0.1	3
5	0.231	6	22
7	0.201	9.4	35.4
10	0.214	12.15	44.2
15	0.224	16	55.6
30	0.215	18.5	67.1
60	0.203	19.75	74

Trans

TEMPS	POIDS	c. c.	%
0	0.235	0.07	1.5
20	0.220	6.4	16
30	0.226	12.7	31.7
45	0.215	16.5	41.2
75	0.219	23.4	58.5
120	0.207	25.55	64
240	0.216	28.6	71.5

Vitesse d'oxydation

Nous avons mesuré les vitesses d'oxydation des s-butyl-cyclohexanols dans les mêmes conditions que pour les isobutyl-cyclohexanols et d'après le même mode opératoire.

1^{re} SÉRIE. — Conditions expérimentales.

Température :	25°	Temps :	en minutes
Concentration :	N/200	Solvant :	acide acétique à 50 %
Prélèvements :	10 cc.	Titration par :	S ² O ³ Na ² N/100

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	10.1	0	—
60	9.1	10	0.36
120	8.3	18	0.36
240	7.05	29.5	0.345
360	5.9	42	0.36
550	4.95	51.5	0.37
1410	2.6	75	(0.40)

Moyenne, K : 0.359

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	10	0	—
240	8.35	16.5	0.164
420	7.45	25.5	0.163
600	6.6	34	0.172
1460	4.5	55	0.167
2020	3.6	64	0.176
2860	2.9	71	0.171

Moyenne: K=0.167

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 2.15$$

2^e SÉRIE. — Conditions expérimentales.

Température :	25°	Temps :	en minutes.
Concentration :	N/200	Solvant :	acide acétique à 75
Prélèvement :	10 cc.	Titration par :	S ² O ³ Na ² N/100

Cis

TEMPS	c. c.	o/o	K
0	9.95	0	—
7	9.25	7	(2.2)
20	7.9	20.5	2.5
35	6.85	31	2.6
55	5.75	42	2.65
85	4.7	52.5	2.65
130	3.6	63.5	2.7
200	2.65	73	2.7

Moyenne, K = 2.63

Trans

TEMPS	c. c.	o/o	K
0	10.0	0	—
30	8.4	16	1.26
55	7.5	25	1.21
90	6.5	35	1.20
140	5.5	45	1.17
165	5.0	50	1.21
250	4.0	60	1.20
350	3.45	65.5	(1.08)

Moyenne, K = 1.08

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 2.17$$

3^e SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	39°	Temps :	en minutes
Concentration :	N/200	Solvant :	acide acétique à 75 %
Prélèvement :	40 cc.	Titration par	$S^2O_3Na^2$ N/100

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	10.0	0	—
20	9.1	9	0.99
50	8.1	19	0.94
90	7.0	30	0.95
150	5.9	41	0.93
240	4.65	53.5	0.92
360	3.6	64	0.98
525	2.55	74.5	(1.10)

Moyenne, K = 0.95

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	10.05	9	—
90	8.4	16.5	0.44
150	7.6	24.5	0.42
270	6.4	36.5	0.42
390	5.45	46.	0.43
580	4.5	55.5	0.42
1440	2.3	77.5	(0.47)

Moyenne K = 0.43

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 2.21$$

4^e SÉRIE. — Conditions expérimentales.

Température :	39°	Temps :	en minutes
Concentration :	N/200	Solvant :	acide acétique à 75 %
Prélèvement :	10 cc.	Titration par :	S ² O ³ Na ² N/100

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.9	0	—
5	8.45	14.5	6.9
10	7.35	25.5	7.0
18	6.4	38	7.0
26	5.15	47.5	7.1
40	4.4	58	7.1
60	3.05	68.5	7.6
90	2.15	77.5	[8.1]

Moyenne K = 7.1

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.9	0	—
13	8.15	17.5	3.3
33	6.45	34.5	3.3
47	5.65	42.5	3.2
70	4.75	51.5	3.1
110	3.6	63	3.2
170	2.6	73	3.3

Moyenne K = 3.2

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 2.22$$

Dans toutes les mesures, l'isomère *cis* s'oxyde plus rapidement s'oxyde plus rapidement que l'isomère *trans*. On retrouve également l'importante influence de la dilution de l'acide acétique acétique comme il a été signalé pour les isobutyl-cyclohexanols.

CONCLUSION

Dans cette troisième partie de notre travail, nous avons préparé, par deux méthodes différentes, la s-butyl-cyclohexanone. Par les deux méthodes nous avons obtenu la même cétone, bien que la formule permette d'en prévoir deux.

Nous avons montré que les alcools obtenus forment bien un couple d'isomères *cis-trans* : chacun d'eux donnant par oxydation la même s-butyl-cyclohexanone.

Les deux alcools isomères préparés donnent les mêmes particularités que tous les autres couples étudiés au laboratoire. Le *trans* s'éthérifie et se saponifie plus vite que le *cis*; il se déshydrate et s'oxyde plus lentement. Pour la valeur absolue des vitesses, et au point de vue du rapport *cis/trans*, les s-butyl-cyclohexanols se rapprochent des isobutyl-cyclohexanols, surtout en ce qui concerne les isomères *cis*.

En résumé, la série de tableaux ci-contre donne l'ensemble des résultats obtenus pour les différents ortho-butyl-cyclohexanols, desquels nous avons rapproché ceux des isopropyl cyclohexanols intéressants à comparer aux s-butyl.

Oxydation des alcools

DÉSIGNATION DES PHTALATES	EAU — 39°			EAU — 69°			ALCOOL A 75% - 39°			ALCOOL A 75% - 69°		
	K cis	K trans	K trans K cis	K cis	K trans	K trans K cis	K cis	K trans	K trans K cis	K cis	K trans	K trans K cis
Phthalate de n-butyl-cyclohexyle.	0.022	0.079	3.6	0.33	0.80	2.4	0.08	0.20	2.5	1.5	2.9	1.9
Phthalate d'isobutyl-cyclohexyle.	0.030	0.114	3.8	0.25	0.98	3.9	0.066	0.23	3.5	1.26	3.16	2.5
Phthalate de s-butyl-cyclohexyle.	—	—	—	0.0205	0.35	17	—	—	—	1.153	0.855	5.6
Phthalate diisopropyl-cyclohexyle	—	—	—	0.039	1.35	34	—	—	—	1.089	1.65	18

DÉSIGNATION DES ALCOOLS	ACIDE ACÉTIQUE 50% - 25°			ACIDE ACÉTIQUE 50% - 39°			ACIDE ACÉTIQUE 75% - 25°			ACIDE ACÉTIQUE 75% - 39°		
	K cis	K trans	K trans K cis	K cis	K trans	K trans K cis	K cis	K trans	K trans K cis	K cis	K trans	K trans K cis
N-butyl-cyclohexanol	—	—	—	0.508	0.175	2.8	1.67	0.552	3	4.18	1.49	2.8
Isobutyl-cyclohexanol	—	—	—	0.575	0.165	3.5	1.74	0.480	3.6	4.58	1.29	3.6
S-butyl-cyclohexanol	0.359	0.167	2.15	0.95	0.43	2.21	2.63	1.21	2.17	7.1	3.2	2.22
Isopropyl-cyclohexanol	—	—	—	0.307	0.183	4.4	2.55	0.619	4.1	6.7	1.73	3.8

Ethérification des alcools

Temps en heures, pour étherifier 30 % de l'alcool

DÉSIGNATION DES ALCOOLS	SANS CATALYSEUR 100°		AVEC CATALYSEUR 39	
	cis	trans	cis	trans
N-butyl-cyclohexanol	17½	15½	14	8
Isobutyl-cyclohexanol	32	28	13	9
S-butyl-cyclohexanol	48	25	34	6½
Isopropyl-cyclohexanol	(29)*	18	(23)**	5

(*) Pour 27 o/o d'étherifié.
(**) Pour 23 o/o d'étherifié.

Déshydratation des alcools

Temps en minutes, pour déshydrater 25 % de l'alcool

DÉSIGNATION DES ALCOOLS	T = 140°		T = 160°	
	cis	trans	cis	trans
N-butyl-cyclohexanol	—	—	—	7
Isobutyl-cyclohexanol	13	126		
S-butyl-cyclohexanol	6	25		
Isopropyl-cyclohexanol	9	—	—	24

CHAPITRE IV

Essais de préparation de la PSEUDOBUTYL-CYCLOHEXANONE

Il est bien connu qu'il est difficile de construire des molécules ayant une zone très condensée. Nous en avons eu un aperçu avec les difficultés constatées dans la réaction au bromure de *s*-butyle sur le cyclohexanone-carbonate d'éthyle.

Il était à prévoir que les difficultés seraient encore plus nombreuses dans la préparation de la pseudobutyl cyclohexanone.

Au laboratoire, PALIOT (1) a réussi à obtenir une petite quantité d' α -pseudobutyl-cyclohexanone.

On peut facilement obtenir les alcoyl-cyclohexanols à partir de l'alcoyl-benzène correspondant. Par nitration, on obtient un mélange de dérivés nitrés ortho et para qu'on sépare par distillation. De là on passe à l'amine, puis au phénol et enfin au cyclohexanol.

PALIOT a essayé d'utiliser ce procédé pour obtenir les nitro-pseudobutyl-benzènes. Il a obtenu facilement le dérivé para, mais il a constaté que la nitration ne donnait que des quantités infimes de dérivé ortho.

Il a tourné la difficulté en préparant le dérivé dinitré, duquel il réduit le groupement nitro situé en para et obtient le para-amino-ortho-nitro-pseudobutyl-benzène. La réduction du diazo de cette amine donne l'ortho-nitro-pseudobutyl-benzène qu'il réduit à son tour en amine et diazote pour obtenir le phénol. Malheureusement, le voisinage du groupe pseudobutyl si ramifié communique au diazoïque les propriétés des diazoïques de série

(1) PALIOT. — *Thèse de Doctorat d'Université*. Nancy.

grasse : il est très instable et PALIOT n'a obtenu l'ortho-pseudobutylphénol qu'avec de faibles rendements. Le phénol a été péniblement hydrogéné en cyclohexanol et ce dernier oxydé en cétonc.

Malgré ces résultats, l'étude de cette série reste à faire.

Parmi les radicaux C^4H^9 , le radical pseudobutyle, à cause de sa ramification poussée, serait le plus intéressant. Par plusieurs procédés, nous avons tenté de réaliser cette synthèse, mais toujours sans succès. Nous avons jugé intéressant d'exposer quand même ces recherches, quand ce ne serait que pour affirmer une fois de plus la différence apportée dans les réactions par le radical pseudobutyle.

1° Action du bromure de pseudobutyle sur le cyclohexanone carbonate d'éthyle

Malgré l'échec constaté avec le radical butyl-secondaire, il était intéressant de savoir comment se comporterait le bromure de pseudobutyle vis-à-vis du cyclohexanone-carbonate d'éthyle.

Le bromure de pseudobutyle était préparé comme le bromure de butyle par la méthode de FOURNIER (v. Ch. I). Ce bromure distillait à 69° - 71° à la pression ordinaire.

La réaction est faite suivant la même méthode que pour les autres bromures de butyle. Nous avons utilisé 17 gr. de cyclohexanone carbonate d'éthyle, 15 gr. de bromure de pseudo-butyle et, enfin, 2 gr. 3 de sodium préalablement transformé en éthyrate par de l'alcool absolu. On complète à 200 cc. par de l'alcool absolu. On a ainsi une solution N/2 par rapport à chacun des constituants.

Pour suivre la réaction, on fait des prélèvements de 5 cc. que l'on titre par SO^4H^2 N/10.

Au temps O, on trouve ainsi 15 cc. d'acide sulfurique (au lieu de 25 cc. théoriquement). Après 5 minutes de chauffage, on trouve 12 cc. et après 20 minutes 1 cc. La diminution de l'alcalinité est donc énormément plus rapide que dans le cas des autres bromures de butyle.

Avant même que l'ébullition ne soit atteinte, il se produit un dégagement gazeux abondant. Ce gaz, en barbotant dans une solution de brome dans le chloroforme, la décolore rapidement. Il s'agit sans doute d'isobutylène. Ces résultats faisaient prévoir l'insuccès de la réaction. Pourtant, nous avons continué à traiter comme pour les autres bromures. Nous avons ainsi récupéré 11 gr.

de cyclohexanone carbonate d'éthyle, à l'exclusion de tout produit butylé.

2° Essai de préparation de la pseudobutyl hydroquinone

Différents auteurs, puis, au laboratoire PALIOT, en condensant le phénol avec l'alcool isobutylique en présence de chlorure de zinc, ont obtenu le para-pseudobutyl phénol.

Dans le but de préparer les ortho-pseudobutyl-cyclohexanols, nous avons voulu répéter cette même réaction avec l'hydroquinone. En effet, ce corps possédant deux oxhydryles en para, quelle que soit la position que prendra le radical pseudobutyle, il sera toujours en ortho d'une fonction phénol. D'autre part, MM. VAVON et LECLERC (2) ont montré que l'hydrogénation des diphénols par le platine donne toujours le cyclohexanol, un oxhydryle étant éliminé au cours de l'hydrogénation.

Nous avons donc tenté de condenser l'hydroquinone avec l'alcool isobutylique en suivant une technique calquée sur celle de PALIOT.

On chauffe 50 gr. d'hydroquinone avec 40 gr. d'alcool isobutylique et 100 gr. de chlorure de zinc. On chauffe au début assez fortement. Tandis, qu'avec le phénol, la température se fixe aux environs de 180°, avec l'hydroquinone, la température continue à monter avec le chauffage. Nous nous sommes limités à 210°. Malgré la température élevée, on n'entend pas les crépitements caractéristiques du départ d'eau. Au bout de trois heures de chauffage, la masse est goudronneuse. On reprend par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, et en extrait à l'éther; l'éther chassé, il reste un goudron duquel nous n'avons rien pu tirer.

Vraisemblablement, l'hydroquinone, moins stable que le phénol, ne se prête pas à cette réaction.

Action du magnésien du chlorure de pseudo butyle sur l'orthochloro-cyclohexanone

Cette réaction, — réaction de BOUVEAULT et CHÉREAU — a été utilisée plusieurs fois au laboratoire. MITCHOWITCH (3) a montré qu'en plus de la réaction normale, il se produit une rupture de

(2) VAVON et LECLERC. — *Expériences inédites*.

(3) MITCHOWITCH. — *Thèse de Doctorat d'Université*. Nancy 1928.

cycle conduisant à une alcoyl-cyclopenthyll-cétone. Il était intéressant de constater si, le radical pseudobutyle différant des autres radicaux à certains points de vue, se comporterait de même.

La chloro-cyclohexanone est préparée d'après la méthode de BOUVEAULT et CHÉREAU (4) : action du chlore sur le cyclohexanol, à froid, en présence de carbonate de chaux.

Le magnésien du chlorure de pseudobutyle se déclanche difficilement. Il est avantageux de faire démarrer la réaction avec un mélange de bromure d'éthyle et de chlorure de pseudo-butyle, puis, grâce au procédé de siphonage, on peut, sans difficulté, continuer la préparation du magnésien cherché.

Mode opératoire.

Nous avons opéré comme l'indique MITCHOWITCH : Une molécule de chlorure de pseudobutyle est transformée en magnésien; après siphonage, un titrage indique que nous sommes en possession de 0,78 molécule de magnésien. On dissout alors 0,6 molécule de chlorocyclohexanone dans l'éther et on verse cette solution goutte à goutte dans le magnésien. Il se produit une réaction très vive et un dégagement gazeux très abondant. Nous avons recueilli 8 litres de gaz. Lorsque toute la chlorocyclohexanone est introduite, on chasse l'éther, puis on chauffe au bain-marie bouillant pendant une demi-heure. On traite ensuite par l'eau acidulée, on décante, on distille.

La distillation donne une huile distillant de 80° à 110° sous 16 mm. de pression. Cette huile a été fractionnée en trois parties. Chacune d'elles contient encore du chlore. Nous avons préparé les semi-carbazones de ces trois parties, mais nous avons obtenu des mélanges desquels nous n'avons rien pu tirer.

Nous avons également tenté de condenser le magnésien du chlorure de pseudobutyle au chlorure de cyclohexyle, mais également sans succès.

(4) BOUVEAULT et CHÉREAU. *C. R.*, t. 142, p. 1086.

CONCLUSION

Les quatre méthodes essayées pour préparer l'ortho-pseudo-butyl-cyclohexanol ont toutes échoué. La méthode utilisée par PALIOT n'avait donné qu'un maigre résultat. Enfin, puisque le radical pseudobutyl est tertiaire, on ne peut utiliser la méthode de condensation aldéhyde-cétone ou la méthode à partir de l'anisidine utilisée avec succès pour les s-butyl-cyclohexanols.

Nous supposons que la méthode de PALIOT peut être beaucoup améliorée en changeant les conditions de diazotation que PALIOT n'a pas eu le temps d'étudier.

CHAPITRE V

PARA-BUTYL-CYCLOHEXANOLS

Bien que les dérivés para-substitués offrent moins d'intérêt au point de vue de l'empêchement stérique que les dérivés ortho, il était intéressant d'avoir, à côté des dérivés butylés en ortho, l'un d'eux substitué en para.

Nous avons choisi les alcools à radical butyl le plus simple : les para-n-butyl-cyclohexanols. Les para-pseudobutyl-cyclohexanols ont été étudiés au laboratoire par PALIOT.

La synthèse et l'étude des para-butyl-cyclohexanols avait été déjà réalisée au laboratoire par GUÉDON (1). Son travail s'était porté sur trois points :

1° Réaliser une synthèse du para-butyl-phénol permettant sa caractérisation.

2° De trouver une méthode de préparation du parabutyl-phénol permettant de l'obtenir en quantité suffisante avec des rendements acceptables.

3° D'étudier la vitesse d'éthérification des deux alcools et celle de saponification de leurs phtalates.

La synthèse du parabutyl-phénol fut réalisée par GUÉDON à partir du para-butyl-nitro-benzène comme celle du dérivé ortho (voir Ch. I).

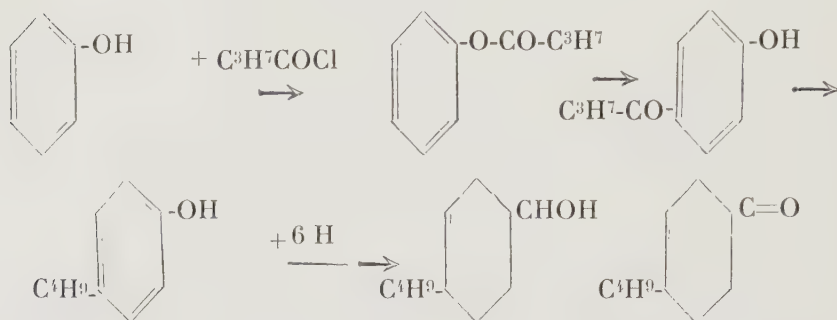
Il caractérise ensuite le parabutyl-phénol par son para-nitro-benzoate (F. = 69°), son dinitrobenzoate (F. = 89°) et sa phénylméthane (F. = 113°).

Cette préparation du parabutyl-phénol était longue. GUÉDON employa par la suite la méthode suivante :

Il prépare le butyrate de phényle par action d'acétate de

(1) GUÉDON, — *Thèse de Doctorat*. Nancy 1930.

butyryle sur le phénol, puis il le transpose en para-butyryl-phénol par le chlorure d'aluminium. Le butyryl-phénol est alors hydrogéné en butyl-phénol par le zinc et l'acide chlorhydrique suivant la méthode de CLEMMENSEN.



C'est également par cette suite de réactions que nous avons préparé le parabutyl-phénol.

GUÉDON, dans son travail, n'a obtenu que de faibles quantités des deux alcools *cis* et *trans*. Ceci ne lui a pas permis d'obtenir des phtalates purs. Les mesures des vitesses de saponification de ces deux phtalates ne sont données par GUÉDON que comme des ordres de grandeur.

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes proposé :

1° De préparer les parabutyl-cyclohexanols *cis* et *trans* purs, ainsi que leurs phtalates.

2° De faire des mesures de vitesse de saponification de ces phtalates.

3° De faire des mesures de vitesse d'oxydation des alcools.

Butyrate de phényle

Ce corps avait déjà été préparé par PERKIN en 1888 (2) par action du chlorure de butyryle sur le phénol. Nous l'avons préparé de la même manière.

On place dans un ballon 250 gr. de phénol, on y ajoute goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome, 190 gr. de chlorure butyryle. Les proportions données ici sont telles qu'il existe un excès de 10 % de chlorure de butyryle par rapport à la théorie. Pendant l'introduction, la température du mélange baisse. On

(2) PERKIN. — *Chem. Soc.*, t. 55, p. 547.

chauffe le ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, pendant trois heures, au bain-marie, à la température d'ébullition du mélange. On ajoute de l'eau et on lave plusieurs fois à la soude diluée, puis à l'eau. On sèche le produit sur chlorure de calcium, puis on le distille sous vide. Le point d'ébullition donné par PERKIN est 227-228°; nous avons pris tout ce qui passait à 110°-115° sous 18-20 mm. de pression.

Butyryl-phénol

EJKMANN (3) avait réalisé la transposition d'éthers-sels du phénol par le chlorure de zinc. FRIESS et FINCK (4) ont remplacé le chlorure de zinc par le chlorure d'aluminium. ROSEMUND et SCHNURR (5) ont remarqué que la transposition avait lieu surtout en para aux basses températures et en ortho à température élevée. Le solvant est le nitrobenzène.

C'est suivant les données précédentes que GUÉDON faisait les transpositions. Il dissolvait 100 gr. de butyrate de phényle dans 500 cc de nitrobenzène et il y ajoutait 125 gr. de chlorure d'aluminium par petites portions et en agitant constamment. Il laissait d'abord au froid, puis à 40°.

Nous avons tout d'abord réalisé exactement cette méthode. Elle nous a donné des rendements très variables suivant les opérations; pourtant les conditions étaient aussi semblables que possible. Les rendements oscillaient de 20 à 35 % en butyryl-phénol brut. Dans quelques cas seulement nous avons atteint les rendements de 40 % indiqués par GUÉDON. Les causes des rendements variables étaient probablement dues au chlorure d'aluminium.

ROSEMUND et SCHNUR en effet signalent : 1° Qu'il est nécessaire d'employer du chlorure d'aluminium fraîchement sublimé; 2° Que le dérivé para se fait surtout à froid. Or, des échauffements même locaux peuvent peut-être provoquer la transposition en ortho.

Pour répondre au premier point, nous avons fait construire un appareil pratique pour sublimer le chlorure d'aluminium.

Cet appareil est constitué par un tube de laiton de 40 cm.

(3) EJKMANN. — *C.* 1904, I. p. 1597.

(4) FRIESS et FINCK. — *Ber. dtsh. Ch. Ges.*, t. 41, p. 4276.

(5) ROSEMUND et SCHNURR. — *Lieb. Ann.*, t. 460, p. 56.

de longueur et de 10 cm. de diamètre. Ce tube est fermé à une extrémité par une plaque de laiton soudée. Il porte, au tiers de sa longueur, à partir de l'extrémité ouverte, un réfrigérant constitué par un manchon en laiton entourant le tube sur une longueur de 8 cm. environ. Entre le manchon et le tube, on peut faire circuler un courant d'eau.

On place 200 gr. de chlorure d'aluminium au fond du tube. Cette partie est chauffée sur un bac de gaz, le tube étant maintenu légèrement incliné sur l'horizontale, l'ouverture en haut. On fait circuler l'eau dans le réfrigérant et on ferme grossièrement l'extrémité ouverte à l'aide d'un bécber ou d'un cristalliseur dans lequel le tube entre sans frottement.

Après une heure de chauffage, on laisse refroidir et on tape légèrement le tube, l'ouverture en bas, pour faire tomber les « cendres ». Le chlorure d'aluminium s'est sublimé sur les parois refroidies. On l'en détache avec un ringard en fer, ainsi il est prêt à être utilisé pour la réaction.

Lorsqu'on introduit le chlorure d'aluminium dans le mélange de nitrobenzène et de butyrate de phényle, il se produit un échauffement assez considérable. Nous avons fait un essai à blanc, c'est-à-dire sans butyrate et nous avons constaté que le même échauffement avait lieu. En laissant reposer cet essai, nous avons constaté que le chlorure d'aluminium disparaissait, comme s'il se dissolvait. En chauffant au bain-marie, la dissolution du chlorure d'aluminium est activée. Dans le liquide refroidi, nous avons ajouté le butyrate de phényle. Il ne se produit pas, à ce moment, de dégagement de chaleur sensible. Le produit abandonné pendant 24 heures à 40° a donné du premier coup un rendement de 45 %.

Nous avons adopté cette technique par la suite. Les rendements sont malgré tout restés assez variables d'une opération à l'autre. Ils oscillaient entre 35 et 50 %. Vers la fin de nos opérations, nous avons constaté que les rendements étaient d'autant meilleurs que le chlorure d'aluminium était mieux dissout. Pour cela il est nécessaire de le pulvériser soigneusement et de chauffer ensuite le nitrobenzène en agitant.

A chaque opération, nous utilisons tout le chlorure d'aluminium sublimé. Son poids était déterminé en pesant avant et

après le ballon contenant le nitrobenzène. Nous mettons une quantité de butyrate de phényle égale aux trois quarts du poids de chlorure d'aluminium.

Le butyryl phénol est un solide fondant à 92-93°.

Parabutyl phénol

Nous avons hydrogéné le parabutyl-phenol en parabutyl-phenol par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique d'après la méthode de CLEMMENSEN (6).

Le zinc amalgamé est préparé en laissant séjourner pendant une heure ou deux une solution aqueuse à 5 % de bichlorure de mercure sur 200 gr. de zinc. Cette opération est faite dans le ballon de 3 l. qui servira pour la réaction. Le liquide est décanté, et, sur le zinc amalgamé on ajoute 40 gr. de butyryl-phénol puis 400 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 400 cc. d'eau. Le ballon est chauffé au bain d'huile qu'on porte jusqu'à 130°. Au bout de 2 heures, on introduit par l'ampoule de l'acide chlorhydrique, cette addition est renouvelée toutes les demi-heures, de manière que la quantité totale d'acide ajoutée soit de 400 cc. Après 6 heures de chauffage, on entraîne l'huile à la vapeur d'eau. Les eaux d'entraînement sont extraites à l'éther et la solution étherée est distillée. Le rendement de cette opération est généralement voisin de 80 %.

GUÉDON a caractérisé le phénol ainsi obtenu par sa phényl-uréthane (F. = 112-113°) et son paranitrobenzoate (F. = 109°). Il a reconnu que ce corps était identique à celui préparé à partir de la parabutyl aniline.

Nous avons fait la phényl-uréthane et nous avons trouvé comme point de fusion 113°.

Hydrogénation du parabutylphénol

Le parabutyl-phenol est hydrogéné en parabutyl-cyclohexanol par le noir de platine. Pour préparer une quantité importante de parabutyl-cyclohexanol, il nous a fallu faire un grand nombre d'hydrogénations. Au début, nous avons étudié comment se comportait l'hydrogénation suivant l'« âge » du platine. Nous avons opéré avec 4 gr. de platine neuf et chaque fois avec 10 gr. de parabutyl-phenol dissout dans 50 cc. d'acide acétique.

(6) CLEMMENSEN. — *Ber. dtsch. Ch. Ges.*, t. 46, p. 1837.

VOLUME d'H fixé	TEMPS EN MINUTES			
	1 ^{re} op.	2 ^e op.	3 ^e op.	4 ^e op.
0	0	0	0	0
250	6	5	5	4
500	11	11	9	8
1000	22	20	17	16
1500	33	—	25	24
2000	49	40	33	33
2500	69	52	42	43
3000	—	67	52	52
3500	120	81	—	63
4000	154	—	70	—
4500	202	112	—	—
5000	262	133	—	102
5500	—	265	114	—
6000	—	—	143	180
Volume total d'H. fixé	5300	5500	6100	6100

Les quatre opérations indiquées dans ce tableaux ont été faites à un jour d'intervalle. Après chaque opération, le platine était lavé à l'éther anhydre, séché, et abandonné à l'air jusqu'au lendemain.

Dans le tableau précédent, on remarquera que la vitesse d'hydrogénation croît de la première à la troisième opération, par la suite, la vitesse diminue peu à peu d'une opération à l'autre. Il est très intéressant de rapprocher ces résultats de ceux obtenus pour l'hydrogénation du s-butyl phénol pour lequel l'hydrogénation dans l'acide acétique est presque impossible.

La quantité d'hydrogène fixée croît également de l'opération 1 à l'opération 3. Dans tous les cas, la quantité d'hydrogène est supérieure à celle qu'indique la théorie. Ceci est dû à la formation de carbure au cours de l'hydrogénation. Pour les opérations 1 et 3, nous avons soigneusement déterminé les rendements en parabutyl cyclohexanol brut; ils sont :

Op. 1 : 61 %.

Op. 3 : 52 %.

Ces faits démontrent que la quantité de carbure formée est plus faible lorsque l'hydrogénation se fait plus lentement, c'est-à-dire avec un platine neuf ou déjà assez usagé.

GUÉDON avait signalé dans sa thèse la formation de carbure au

cours de l'hydrogénation. Ce carbure est, lors de la distillation, entraîné par l'acide acétique avec lequel il forme deux couches. C'est un liquide qui bout à 179-180° sous 751 mm. (GUÉDON).

Para-butyl-cyclohexanol cis

Préparation par saponification fractionnée des phtalates.

Une première méthode utilisée pour séparer le parabutyl-cyclohexanol *cis* du mélange *cis-trans* provenant de l'hydrogénation du phénol, a été la saponification fractionnée du mélange des deux phtalates acides. Cette méthode nous a déjà permis de préparer le *s*-butyl-cyclohexanol *cis*.

A partir de 74 gr. de parabutyl-cyclohexanol brut, nous avons préparé le phtalate acide par la méthode dite « par chauffage direct ». Nous avons obtenu 75 gr. de phtalate, soit un rendement de 52 %.

A deux reprises, nous en avons saponifié le tiers sans que nous réussissions à le faire cristalliser. GUÉDON, qui avait déjà préparé ce phtalate, n'avait également pas pu le faire cristalliser. Nous y sommes parvenu en passant intermédiairement par le phtalate double de parabutyl-cyclohexyle et de piperazine. Ce corps pur fond à 158°. Par retour au phtalate acide, on obtient ce dernier cristallisé. Pur, il fond à 55°.

Préparation par hydrogénation catalytique.

Par hydrogénation catalytique des cyclohexanones substituées en présence d'acide chlorhydrique, on obtient un mélange des deux alcools très riche en isomère *cis*.

15 gr. de cétone sont dissous dans 50 cc. d'acide acétique contenant 10 % de son poids d'acide chlorhydrique. On hydrogène en présence de 4 gr. de noir de platine. La quantité théorique d'hydrogène à fixer devrait être de 2 l. 5. Pratiquement, on fixe 2 l. 7 à 2 l. 75. Nous avons hydrogéné au total 35 gr. de cétone par cette méthode, et nous avons obtenu 27 gr. d'alcool brut, soit un rendement de 75 %.

L'alcool est transformé en phtalate acide, puis en phtalate double de pipérazine (F. = 158°). Le phtalate acide obtenu par décomposition du phtalate double fond à 55°. Les phtalates obtenus par ces deux méthodes sont donc identiques.

Détermination du poids moléculaire du phthalate.

Poids de phthalate:	gr.	3,0665
cc. NaOH N :		10,25
P. M. trouvé :		299
P. M. théorique :		304

Parabutyl-cyclohexanol cis.

Du phthalate *cis* pur, par saponification, on obtient le parabutyl-cyclohexanol *cis* pur. Il distille à 117-118° sous 19 mm. Ses constantes physiques sont :

D_{15}	=	=	0.9118
D_{15}	=	=	1.4670
R. M. trouvée	=		47,45
P. M. théorique	=		47,55

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance : 0,0865 gr.

Poids de H ² O :	0,1010 gr.	Poids de CO ² :	0,2418 gr.
H % trouvé	 12,97	C % trouvé	 76,25
H % théorique	 12,82	C % théorique	 76,9

Parabutyl-cyclohexanol trans

Nous avons préparé le parabutyl-cyclohexanol *trans* par transposition du mélange des deux alcools par le sodium.

On place dans un ballon 28 gr. de parabutyl-cyclohexanol brut et 2 gr. de sodium en morceaux. On chauffe pendant 10 heures au bain d'huile à la température de 180°. Après chauffage, on ajoute de l'alcool pour détruire l'excès de sodium. On ajoute de l'eau puis on décante et on extrait l'eau avec de l'éther et finalement, on distille sous vide. Nous avons ainsi recueilli 24 gr. d'alcool *trans* brut. Nous avons transformé cet alcool en phthalate par la méthode de chauffage direct. Nous avons obtenu ainsi 24 gr. de phthalate qui a cristallisé facilement, mais dont la purification fut assez longue. Nous indiquons ci-dessous dans un tableau les résultats des cristallisations.

Cristallisations	Solvant :	F.	P.
	Produit brut		24 gr.
1 ^{re}	ligroïne	65°-71°	—
2 ^e	ligroïne	74°-78°	13
3 ^e	ligroïne	74°-79°	10
4 ^e	alcool	83°-86°	9
5 ^e	alcool	82°-85°	8
6 ^e	ligroïne	89°-90°5	6
7 ^e	alcool	90°-91°	5

Au cours de ces cristallisations, nous avons remarqué que la ligroïne favorise la cristallisation au début, lorsque le produit est encore pâteux, mais lorsque le produit cristallise facilement, il est préférable d'abandonner la ligroïne et d'utiliser l'alcool, qui purifie plus vite. Le point de fusion de 90°-91° ne s'élevait plus par de nouvelles cristallisations dans l'alcool ou dans l'acétone.

Détermination du poids moléculaire du phtalate.

Poids de phtalate:	gr.	3,0608
cc. NaOH N :		10,05
P. M. trouvée		304
P. M. théorique :		304

Parabutyl-cyclohexanol TRANS.

Par saponification nous avons obtenu le parabutyl-cyclohexanol *trans* pur. Il distille à 117-118° sous 18 mm. de pression. Ses constantes physiques sont les suivantes :

	D_{15}	=	0,9034
	N_{15}	=	1,4652
R. M. trouvée		=	47,78
R. M. théorique		=	47,55

Si l'on compare aux constantes physiques de l'alcool *cis* à savoir : $D_{15} = 0,9118$; $N_{15} = 1,4670$; $RM = 47,45$, on constate que la règle de von Auwers s'applique également aux parabutyl-cyclohexanols.

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Poids de substance : 0,0972 gr.

Poids de H ₂ O : 0,1132 gr.		Poids de CO ₂ : 0,2723 gr.
H % trouvé 12,94		C % trouvé 96,4
H % théorique 12,82		C % théorique..... 76,9

Para-butyl-cyclohexanone

On la prépare par oxydation des alcools *cis* ou *trans* et pratiquement, à partir des résidus provenant de la purification de chacun des deux isomères. L'oxydation est faite par le mélange chronique comme pour les s-butyl cyclohexanols.

A partir de 52 gr. de résidus d'alcool, nous avons obtenu 40 gr. de cétone brute, soit un rendement de 80 %.

La cétone brute est purifiée par sa semicarbazone que l'on fait

recristalliser dans l'alcool. La semi-carbazone purifiée fond à 177°.

A partir de la semicarbazone, on prépare la parabutyl-cyclohexanone pure. C'est un liquide distillant à 117° sous 20 mm. Ses constantes physiques sont les suivantes :

Dosage de carbone et d'hydrogène :

	$D_{21} = 0,9025$
	$N_{21} = 1,4538$
R. M. trouvée	$= 46,16$
R. M. théorique	$= 46,21$

Poids de substance : 0,1008 gr.

Poids de H ² O.....	0.1073 gr.	Poids de CO ²	0.2853 gr.
H % trouvé.....	11.83	C % trouvé	77.2
H % théorique	11.75	C % théorique	77.9

Vitesse de déshydratation des alcools

Au moment où, au laboratoire, nous préparions les parabutyl-cyclohexanols, notre camarade BARBIER étudiait la vitesse de déshydratation des alcools. Il a également étudié les parabutyl-cyclohexanols au point de vue de leur vitesse de réaction (7).

Dans les conditions décrites ailleurs, et à la température de 160°, il a trouvé que notre isomère *para trans* demande 60 heures environ pour se déshydrater à 30 % alors que l'isomère *cis* ne demande que 34 heures. (Ces résultats sont calculés d'après la couleur de déshydratation).

Vitesse de saponification des phtalates

Comme pour les dérivés ortho substitués, nous avons mesuré les vitesses de saponification des phtalates. Nous avons employé la même technique et les mêmes conditions expérimentales que pour les ortho-isobutyl-cyclohexanols (v. Ch. II).

1^{re} SÉRIE. — Conditions expérimentales.

Température :	39°	Temps :	en heures
Concentration :	N/10.	Solvant :	eau
Prélèvement :	5 cc.	Titrage par :	SO ⁴ H ² N/20

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	19.3	—	—
9	9.45	9	0.099
23	8.1	22	0.11
33	7.7	26	0.12
49	6.6	37	0.105
73	5.1	52	0.10

Moyenne: K=0.107

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	40.5	—	—
3	8.85	12	(0.34)
6	7.9	21	0.44
9	7.15	29	0.45
23	5.2	48	0.44
33	4.05	60	0.43

Moyenne K=0.44

$$\text{Rapport } \frac{K. \text{ trans}}{K. \text{ cis}} = 4.2$$

2^e SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	39°	Temps :	en heures
Concentration :	N/10	Solvant :	alcool à 75 %
Prélèvement :	5 cc.	Titration par :	SO ⁴ H ² N/20

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.7	—	—
1	9.15	6	0.51
3	8.45	13	0.50
6	7.5	22	0.51
9	6.6	31	0.52
23	4.35	54	0.54
33	3.6	61	0.53

Moyenne K = 0.52

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.9	—	—
1	8.6	13	1.42
2	7.35	26	1.41
3	6.4	38	1.37
6	5.5	44	1.25
9	4.2	57	1.25

Moyenne, K = 1.34

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{trans}}}{K_{\text{cis}}} = 2.6$$

Vitesse d'oxydation des para-butyl-cyclohexanols

Comme pour les dérivés ortho, nous avons fait les mesures de vitesse d'oxydation des alcools (v. Ch. II). Nous avons fait les trois séries de mesures utilisées habituellement.

1^{re} SÉRIE. — Conditions expérimentales.

Température :	39°	Temps :	en minutes
Concentration :	N/200	Solvant :	acide acétique à 75 %
Prélèvement :	10 cc.	Titration par :	S ² O ³ Na ² N/100

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	10	—	—
60	8.7	13	0.498
100	7.9	21	0.532
160	7.1	29	0.510
300	5.5	45	0.545
420	4.65	53	0.548
600	3.8	62	0.544

Moyenne K=0.53

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.95	—	—
180	8.6	14	0.175
360	7.5	25	0.183
600	6.4	36	0.186
1380	4.25	57	0.195
1980	3.5	65	0.187
2880	2.25	77	(0.238)

Moyenne: K=0.185

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 2.86$$

2^e SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	39°	Temps :	en minutes
Concentration :	N/200	Solvant :	acide acétique à 50 %
Prélèvements :	10 cc.	Titration par :	S ² O ³ Na ² N/100

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	10.5	—	—
300	8.4	16	0.130
450	7.65	24	0.133
650	7.1	29	0.127
1440	5.25	43	0.126
3100	3.15	69	0.140

Moyenne, K : 0.131

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	9.95	—	—
380	9	10	0.056
620	8.5	15	0.055
1500	7.05	29	0.055
2880	5.45	45	0.057
4320	4.5	55	0.061
5760	3.8	62	0.057

Moyenne, K ; 0,0565

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 2.32$$

3^e SÉRIE. — *Conditions expérimentales.*

Température :	39°	Temps :	en minutes
Concentration :	N/200	Solvant :	acide acétique à 75 %
Prélèvements :	10 cc.	Titration par	$\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ N/100

Cis

TEMPS	c. c.	%	K
0	10.1	—	—
30	9	11	0.81
60	8	21	0.86
100	7.4	30	0.84
130	6.35	37	0.90
160	5.7	44	0.85
330	3.8	63	0.99

Moyenne K = 0.875

Trans

TEMPS	c. c.	%	K
0	10	—	—
60	8.6	14	0.54
105	8	20	0.48
190	6.65	32	0.48
260	6.1	39	0.49
380	5.2	48	0.49
480	4.5	55	0.51

Moyenne, K = 0.50

$$\text{Rapport } \frac{K_{\text{cis}}}{K_{\text{trans}}} = 1.76$$

CONCLUSION

Au laboratoire, on n'avait étudié qu'une seule fois l'influence d'un même radical, radical placé soit en *ortho*, soit en *para*. Ce sont les isopropyl-cyclohexanols étudiés par CALLIER (8).

Au point de vue de la saponification des phtalates, CALLIER constata que les deux dérivés *ortho* substitués se saponifiaient plus lentement que les dérivés *para*.

D'autre part, le rapport des constantes de vitesse : $R = \frac{k_{\text{cis}}}{k_{\text{trans}}}$ est beaucoup plus grand pour les dérivés *ortho* que pour les dérivés *para*.

Dans notre série, la comparaison offre un résultat semblable au premier point de vue : les butyl-cyclohexanols *ortho* se saponifient plus lentement que les isomères correspondants *para*.

Au point de vue du rapport, il est sensiblement le même dans les deux avec pourtant une légère supériorité dans le cas des dérivés *para*, contrairement à ce qui a été constaté pour les *ortho* et *para*-isopropyl-cyclohexanols.

L'empêchement stérique se ferait donc sentir dans le même rapport pour les isomères *cis*, *trans*, *ortho* et pour les isomères *cis*=*trans*, *para*.

On peut expliquer cette particularité si l'on considère que, dans le cas des « isopropyl » le radical est ramifié et court. Il gêne fortement là où il est, en *para*, il est trop court pour que son influence se fasse fortement sentir. Les dérivés « butyl », au contraire, possèdent un radical long, mais non ramifié. L'expérience a montré, qu'en *ortho* l'encombrement ne croît pas avec le nombre de carbones. Ce sont donc les premiers atomes qui comptent. Placé en *ortho*, un tel radical gênera moins que le radical isopropyl plus ramifié. Placé en *para* et en *cis*, à cause de sa longueur, il gênera encore les réactions de la fonction alcool. On pourra donc constater un rapport égal à celui des dérivés *ortho*.

L'oxydation des *ortho* et *para*-isopropyl-cyclohexanols a été également étudiée : ZAREMBA a constaté que les dérivés *ortho* s'oxydaient plus vite que les dérivés *para*; les dérivés *cis* plus vite que les dérivés *trans* et, enfin, que le rapport est plus faible pour les dérivés *para*.

Si nous rapprochons nos résultats de ceux des *ortho*-butyl-cyclohexanols, nous faisons des constatations semblables avec des différences légèrement atténuées.

(8) CALLIER. — Thèse de Doctorat, Nancy 1926.

CHAPITRE VI.

LES PHTALATES

Dans les chapitres précédents, un problème s'est fréquemment posé à nous : c'était la séparation des isomères *cis* et *trans* des cyclohexanols substitués.

Il existe de très bonnes méthodes pour obtenir des mélanges riches en alcool *trans* ou riches en alcool *cis*.

Par exemple, pour l'alcool *trans*, la transposition par le sodium à 180° aboutit à un équilibre entre le *trans* et le *cis*, le mélange d'équilibre étant formé surtout de *trans*. L'hydrogénation de la cétone par le sodium et l'alcool donne également un mélange fort riche en alcool *trans*.

L'alcool *cis* peut se préparer en saponifiant partiellement le mélange des phtalates *cis* et *trans*, le *trans* se saponifiant plus vite que le *cis*, on peut obtenir ainsi le phtalate *cis*. Cette méthode est surtout avantageuse dans le cas de dérivés ortho substitués ramifiés. Par hydrogénation de la cétone par le platine en présence d'HCl, on a également un mélange très riche en alcool *cis*.

S'il est facile d'obtenir les alcools *cis* et *trans* à un degré de pureté relatif, il devient au contraire très difficile d'avoir l'un ou l'autre de ces alcools absolument pur.

Le moyen généralement utilisé est la purification par des cristallisations successives d'un éther-sel cristallisé. Le phtalate se prête particulièrement bien à cette purification. Il a sur les autres éthers-sels plusieurs avantages :

1° Il se prépare à partir de l'anhydride phtalique, produit courant et qui coûte peu.

2° La préparation du phtalate est facile.

3° Les phtalates sont généralement des corps bien cristallisés.

4° Enfin les phtalates possèdent encore une fonction acide libre, ce qui les rend particulièrement précieux. Cela permet de les mettre en solution alcaline, et d'extraire à l'aide de solvants organiques tous les produits qui n'ont pas de propriétés acides.

Nous avons purifié les différents alcools par l'intermédiaire

de leur phtalate acide. Chaque fois, nous avons mis à profit nos observations antérieures. Ainsi, malgré la différence dans les produits étudiés, l'ensemble des recherches forme bien un tout. C'est pourquoi nous avons jugé utile de les rassembler en un chapitre spécial.

Préparation des phtalates acides

Nous avons adopté trois procédés pour la préparation des phtalates acides, ce sont : le procédé par chauffage direct, par le dérivé sodé, par les magnésiens.

Procédé par chauffage direct. — On chauffe dans un ballon l'alcool avec un excès de 10% d'anhydride phtalique pendant 1 ou 2 jours. Au bout de ce temps, il reste une masse que l'on reprend à la fois par de l'eau alcaline et de l'éther jusqu'à dissolution totale. Le tout est versé dans un décanteur. On s'assure que la couche aqueuse a une réaction nettement alcaline. On décante la partie surnageante et on extrait plusieurs fois à l'éther. De cette manière, les produits neutres (alcool et carbure) sont éliminés; il reste dans la solution alcaline le phtalate et l'acide phtalique. On termine enfin par une extraction à l'éther de pétrole afin d'enlever l'éther.

Après les extractions, on ajoute du chloroforme et on acidule par l'acide sulfurique. Le phtalate et l'acide phtalique précipitent, on les sépare en utilisant la propriété des phtalates d'être solubles dans le chloroforme, tandis que l'acide phtalique n'y est pas. Si l'on n'avait pas extrait l'éther par l'éther de pétrole, on aurait un mélange d'éther et de chloroforme dans lequel l'acide phtalique est plus soluble.

On laisse reposer une nuit dans le décanteur les deux couches d'eau acidulée et de chloroforme. L'acide phtalique ne précipite pas immédiatement quand on acidule : il reste facilement en sur-saturation et peut gêner par la suite la purification. Le lendemain, on essore l'anhydride phtalique formé et l'on peut alors décanter la couche de chloroforme parfaitement limpide. On sèche le chloroforme, on le chasse au bain-marie, puis sous vide. Le phtalate qui reste dans le rectificateur se présente généralement à l'état visqueux.

Procédé au dérivé sodé. — On dissout l'alcool dans dix fois son poids d'éther anhydre et on y ajoute du sodium en ruban,

environ deux ou trois fois la quantité théorique. On laisse reposer deux jours, après lesquels on enlève le sodium en ayant soin de détacher le dérivé sodé adhérent. On introduit alors dans la solution étherée la quantité théorique d'anhydride phtalique. Il se produit une vive réaction qui porte l'éther à l'ébullition. La réaction terminée, on ajoute de l'eau, on verse dans un décanteur, on rend alcalin et, finalement, on extrait et termine comme dans le cas de la préparation par chauffage direct.

Le dérivé sodé quelquefois se fait difficilement. Si l'on opère sur un isomère *cis*, on ne peut pas accélérer sa formation par chauffage dans un solvant tel que l'oxyde de butyle : on risquerait de transposer. Dans le cas des isomères *trans*, au moment de la transposition, on est en possession du dérivé sodé. Cependant, il est préférable de ne pas utiliser ce produit tel quel à la préparation du phtalate. La transposition forme des goudrons gênant considérablement les cristallisations ultérieures. Il vaut mieux traiter par l'eau et distiller l'alcool. Les phtalates d'alcool *trans* se font d'ailleurs très bien par chauffage direct.

Procédé au magnésien. — Pour le s-butyl-cyclohexanol *cis*, ni la méthode par chauffage direct ni la méthode au dérivé sodé ne nous ont donné satisfaction. Nous avons réussi pourtant à préparer le phtalate grâce à la méthode par le magnésien.

On prépare dans un appareil habituel un magnésien quelconque (celui du bromure d'éthyle par exemple), en utilisant 20 % de dérivé halogéné en plus de la quantité correspondant à l'alcool dont on se propose de faire le phtalate. Le magnésien terminé, on ajoute goutte à goutte l'alcool en solution dans son poids d'éther anhydre. Il se produit une très violente réaction. Lorsque tout l'alcool est introduit, on chauffe une demi-heure au bain-marie tiède. A ce moment, on introduit de l'anhydride phtalique en excès (20 % en plus de la quantité correspondant à l'alcool) et on continue à chauffer légèrement. On reprend alors par l'eau acidulée; on recueille la couche étherée que l'on verse dans un décanteur; on ajoute de la soude jusqu'à alcalinité et on termine comme dans les méthodes précédentes.

Cristallisation. — Quelle que soit la méthode choisie, lorsqu'on a chassé le chloroforme, il reste un phtalate visqueux qu'il s'agit de faire cristalliser. Pour la première cristallisation, on choisira de la ligoïne additionnée d'un peu de benzène si la solu-

bilité dans la ligroïne est insuffisante. On peut encore employer le mélange benzène-ligroïne pour la deuxième cristallisation, mais, pour les suivantes, l'alcool est souvent préférable à tout autre solvant.

Si l'on n'arrive pas du tout à faire cristalliser le produit visqueux, on aura recours au phtalate double de pipérazine.

Phtalates de pipérazine

Au cours des préparations de différents phtalates acides, il nous est arrivé plusieurs fois de ne pas pouvoir les faire cristalliser.

Nous avons cherché à les combiner à différents produits capables de donner avec eux des composés cristallisant facilement. Nos recherches nous ont conduit à étudier les phtalates doubles de cyclohexyle et de pipérazine.

A notre connaissance, des composés de ce type n'ont jamais été décrits. Nous avons mis au point une méthode pratique de préparation, nous avons déterminé leur structure et enfin, nous avons donné un procédé pratique pour revenir au phtalate acide. Les différents essais ont été effectués tout d'abord sur le phtalate acide de cyclohexyle.

On dissout dans 25 cc. d'alcool 4 gr. 64 de phtalate acide de cyclohexyle (2/100 mol.) et la quantité correspondante de pipérazine (1/100 mol.) est dissoute à part dans 25 cc. d'alcool.

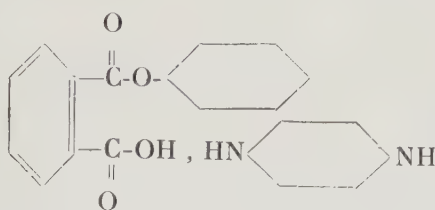
On chauffe les deux solutions séparément vers 80°. On les mélange et on laisse refroidir. Le phtalate double précipite, on l'essore et on a 5 gr. 5 de produit fondant à 130-133°. Au bout d'une seule cristallisation, il fond à 136° et ne change plus de point de fusion par de nouvelles cristallisations.

Retour au phtalate acide.

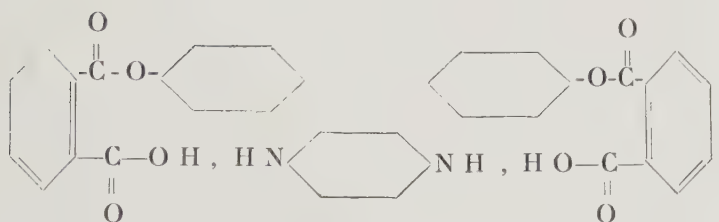
Le phtalate double est placé dans un flacon avec 20 cc. d'acide sulfurique à 10 % et 20 cc. d'éther. On ajoute également 2 ou 3 c. d'alcool (nous avons remarqué que l'alcool favorisait la décomposition). On agite à la machine à secourer jusqu'à disparition complète de produit solide. La pipérazine a donné du sulfate de pipérazine et le phtalate acide s'est dissout dans l'éther. Pour l'obtenir, il suffit de chasser l'éther au bain-marie.

Constitution des phtalates doubles de pipérazine

La pipérazine possède deux fonctions basiques. Dès le début de nos préparations, nous nous sommes demandé si une ou deux de ces fonctions entraient en réaction. Autrement dit si, pour le phtalate double de cyclohexyle et de pipérazine on doit adopter la formule I ou la formule II.



I



II

Si l'on adopte la formule I, le poids moléculaire serait de 348 dont 248 pour le phtalate et 86 pour la pipérazine, soit 74,2 % de phtalate acide et 25,8 % de pipérazine.

Si l'on adopte la formule II, le poids moléculaire serait 582 dont $[2 \times 248]$ pour le phtalate et 86 pour la pipérazine, soit 85,2 % de phtalate et 14,8 % de pipérazine.

Nous avons fait l'analyse du phtalate double obtenu précédemment de la manière suivante.

On agite un poids déterminé de phtalate double avec de l'éther pur et de l'acide sulfurique titré en excès. Après décomposition, on verse dans une ampoule à Br., on lave soigneusement le flacon à l'eau et à l'éther, on décante très soigneusement. D'une part on chasse l'éther et on pèse le résidu qui donne le poids de phtalate acide et d'autre part, on titre l'excès d'acide sulfurique par la soude.

Résultats : Poids de phtalate double : 0 gr. 697.

Poids de phtalate acide : 0 gr. 591.

Acide sulfurique N/10 ayant réagi : 21 cc. 5.

	Trouve	Théorique pour I	Théorique pour II	-
Pipérazine %	13,2	25,8	14,8	
Phtalate %	87,5	74,2	85,2	

Ces proportions sont sensiblement les mêmes que celles qui correspondent à la formule II. En mettant les proportions convenables pour obtenir le corps I, nous n'avons pas réussi à le préparer.

La conséquence immédiate de la constitution des phtalates doubles de pipérazine est la possibilité d'existence de trois isomères dans le cas des cyclohexanols substitués.

En effet, trois cas peuvent se présenter lorsqu'on fait réagir la pipérazine sur un mélange de phtalate *cis* et *trans*.

1° La pipérazine peut réagir par ses deux fonctions sur le phtalate *cis*; on obtient alors ce que nous appellerons le phtalate *cis-cis* de pipérazine.

2° La pipérazine peut réagir par ses deux fonctions sur le phtalate *trans* (phtalate *trans-trans* et de pipérazine).

3° Une fonction de la pipérazine peut réagir sur le phtalate *cis* et une autre sur le phtalate *trans* (Phtalate *trans-cis*).

On prévoit immédiatement que, si on veut séparer le *cis* et le *trans* dans un mélange des deux, on complique la purification en passant par le phtalate de pipérazine.

L'existence des trois isomères a été démontrée pour le phtalate d'ortho-isobutyl cyclohexyle.

Phtalate *cis-cis* F. : 156°.

Phtalate *trans-trans* F. : 167°.

Phtalate *cis-trans* F. : 160°.

Purification des phtalates acides par les phtalates doubles de pipérazine

Préparation du phtalate double.

Lorsqu'on est en possession d'un phtalate acide que l'on ne peut faire cristalliser on le transforme en phtalate de pipérazine par la méthode suivante :

On dissout d'une part le phtalate visqueux dans environ 5 fois son poids d'alcool et d'autre part la quantité correspondante de pipérazine (1/2 Pi. pour 1 phtalate) dans la même quantité d'alcool. On porte les deux solutions à 80° environ et on les mélange. Dans tous les cas observés le phtalate double précipite par refroidissement. Si l'on se propose seulement d'obtenir le phtalate acide pur, ce n'est pas la peine de chercher à purifier le produit obtenu; on peut tout au plus le faire recristalliser une fois dans l'alcool.

Retour au phtalate acide.

Le phtalate double est placé dans un flacon avec environ 5 fois son poids d'acide sulfurique à 10 % et une égale quantité d'éther. On ajoute quelques centimètres cubes d'alcool. On agite mécaniquement jusqu'à disparition complète de tout produit solide. On décante ensuite la couche éthérée. On chasse l'éther et on obtient le phtalate acide que l'on peut facilement faire recristalliser pour le purifier complètement.

Récupération de la pipérazine.

La pipérazine est un produit cher qui mérite d'être récupéré. Dans ce but, toutes les eaux provenant du retour aux phtalates acides sont conservées. Lorsque l'on en possède une certaine quantité, on les distille jusqu'à commencement de cristallisation et on ajoute de l'alcool. Le sulfate de pipérazine peu soluble dans l'alcool précipite. On le redissout à chaud dans un peu d'eau et on le reprécipite par l'alcool. On obtient de beaux cristaux que l'on sèche à l'étuve.

Préparation des phtalates doubles à partir du sulfate de pipérazine.

La récupération de la pipérazine à l'état de sulfate est relativement simple, mais il est plus difficile d'obtenir la pipérazine elle-même. Nous avons essayé de préparer les phtalates doubles à partir du sulfate provenant de la récupération.

On titre d'une part dans l'eau le phtalate acide par NaOH titrée. On en déduit la quantité de phtalate et, de là, la quantité de sulfate de pipérazine nécessaire. On dissout le sulfate de pipérazine dans l'eau et on mélange les deux solutions. Le phtalate double précipite, on l'essore et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Le produit obtenu par cette méthode est identique à celui obtenu par l'autre méthode.

CONCLUSION

Il n'est pas très avantageux d'utiliser les phtalates de pipérazine pour séparer un mélange de phtalates acides isomères. En effet, la formation de corps doubles augmente le nombre de composés dans le mélange à séparer. Pourtant, l'expérience a montré qu'il est très indiqué de les utiliser lorsqu'on obtient un phtalate acide qui ne cristallise pas.

Le passage intermédiaire par le phtalate de pipérazine permet d'obtenir, après retour au phtalate acide, un produit cristallisé. A ce moment, on peut poursuivre les cristallisations nécessaires pour isoler complètement l'isomère cherché.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le travail que nous présentons aujourd'hui devant la Faculté, nous avons effectué les préparations suivantes :

Nous avons fait la synthèse de l'ortho-n-butyl-cyclohexanone, déjà préparée par GUÉDON, par une méthode différente de celles de cet auteur; des isobutyl-cyclohexanone et de sa semi-carbazone.

Par deux méthodes, nous avons préparé les s-butyl-cyclohexanols et leurs phtalates, ainsi que la semi-carbazone de la s-butyl-cyclohexanone.

Ces corps n'avaient encore jamais été préparés.

Enfin, nous avons également répété la préparation des para-butyl-cyclohexanols, déjà obtenus par GUÉDON et nous les avons isolés à l'état pur.

Nous avons effectué, sur chaque paire d'alcools obtenus, les mesures suivantes :

Vitesse de saponification des phtalates;

Vitesse d'éthérification des alcools;

Vitesse de déshydratation des alcools;

Vitesse d'oxydation des alcools.

Dans ce travail, nous avons établi les différents points suivants :

1° *Synthèses par le cyclohexanone-carbonate d'éthyle :*

a) La condensation des bromures de butyle avec le cyclohexanone carbonate d'éthyle doit être effectuée en milieu alcoolique rigoureusement anhydre.

b) Dans ce cas (alcool absolu) la condensation conduit à un mélange de butyl-cyclohexanone-carbonate d'éthyle et d'éther pimélique. Les proportions des deux constituants variables, avec différents bromures, et il y a d'autant plus d'éther pimélique que la réaction est plus lente. (Cas du bromure de s-butyle.)

c) Dans le cas du bromure de butyle tertiaire, la réaction prépondérante est l'action de l'éthylate sur le bromure avec formation d'isobutylène.

2° Vitesses de réaction :

a) Dans tous les cas étudiés par nous (ortho-isobutyl-, ortho-s-butyl- et para-butyl-cyclohexanols), nous avons observé que :

— Les vitesses de saponification des phtalates *trans* sont plus rapides que celles des *cis*.

— Les vitesses d'éthérification des alcools *trans* sont plus rapides que celles des *cis*.

— Les vitesses de déshydratation et d'oxydation des alcools *cis* sont plus rapides que celles des *trans*.

b) Au point de vue de la vitesse absolue, les isobutyl-cyclohexanols se comportent à peu près comme les butyl-cyclohexanols. La ramification, éloignée du point d'attache de la chaîne, n'a qu'une faible action sur la vitesse.

c) Le s-butyl-cyclohexanols *cis* se comporte comme l'isopropyl-cyclohexanol *cis*. Le s-butyl-cyclohexanol *trans* se tient à l'écart de tous les autres dérivés *trans* de cette série, préparés au laboratoire.

3° Phtalates :

Nous avons mis au point une méthode facile pour faire cristalliser les phtalates : le passage intermédiaire par le phtalate de pipérazine. Nous avons montré que ces corps provenaient de la combinaison de 1 molécule de pipérazine à deux molécules de phtalate acide..

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté:

L'OXYDATION ANODIQUE ET SES APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Vu :

Nancy, le 9 juin 1934,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 11 juin 1934,

Le Recteur de l'Académie,

BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

AVANT-PROPOS	7
INTRODUCTION	9
CHAPITRE I. — Ortho-butyl-cyclohexanone	13
Oxalate diéthylique.. .. .	15
Cyclohexanone carbonate d'éthyle	15
Bromure de n-butyle	17
Vitesse de réaction du bromure de butyle sur le dérivé sodé	18
N-butyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle	23
N-butyl-cyclohexanone.. .. .	24
Conclusion	26
CHAPITRE II. — Ortho-isobutyl-cyclohexanone	27
<i>Première partie :</i>	
Isobutyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle.. .. .	27
Orthoisobutyl-cyclohexanone.. .. .	28
<i>Deuxième partie :</i>	
Condensation de l'aldéhyde isobutylique avec la cyclohexanone.. .. .	30
Déshydratation du cétole	32
Isobutyl cyclohexanone.. .. .	33
Isobutyl-cyclohexanol <i>cis</i>	35
Isobutyl-cyclohexanol <i>trans</i>	36
<i>Troisième partie :</i>	
Vitesse de saponification des phtalates.. .. .	38
Vitesse d'éthérification.. .. .	43
Vitesse de déshydratation	45
Vitesse d'oxydation.. .. .	47
Conclusion	52
CHAPITRE III. — Ortho-s-butyl-cyclohexanols	53
<i>Première partie :</i>	
S-butyl-cyclohexanone carbonate d'éthyle	54
Etude du produit E = 135-138°	54
S-butyl-cyclohexanone	57

Deuxième partie :

Ortho-nitro-anisol	59
Ortho-anisidine	60
Ortho-bromo-anisol	60
Butylidène-anisol	61
S-butyl-anisol	62
S-butyl-phénol	63
Hydrogénation du s-butyl-phénol	64
S-butyl-cyclohexanol <i>cis</i>	68
S-butyl-cyclohexanol <i>trans</i>	69
S-butyl-cyclohexanone	71

Troisième partie :

Vitesse de saponification des phtalates..	72
Vitesse d'éthérification..	74
Vitesse de déshydratation..	76
Vitesse d'oxydation..	77
Conclusion..	81

CHAPITRE IV. — Pseudobutyl-cyclohexanone 85

Action du bromure de pseudobutyle sur le cyclohexanone-carbonate d'éthyle	86
Essai de préparation de la pseudobutyl-hydroquinone	87
Action du magnésien du chlorure de pseudo-butyle sur la chloro-cyclohexanone	87
Conclusion	89

CHAPITRE V. — Parabutyl-cyclohexanols 91

Butyrate de phényle	92
Butyryl-phénol	93
Parabutyl-phénol	95
Parabutyl-cyclohexanol <i>cis</i>	97
Parabutyl-cyclohexanol <i>trans</i>	98
Parabutyl-cyclohexanone	99
Vitesse de déshydratation des alcools	100
Vitesse de saponification des phtalates	101
Vitesse d'oxydation	103
Conclusion	106

CHAPITRE VI. — Les phthalates 107

Préparation des phtalates acides..	108
Phtalates de pipérazine..	110
Constitution des phtalates de pipérazine	111
Purification des phtalates acides par les phtalates de pipé- razine..	112

CONCLUSION	115
--------------------	-----

